

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SLOBODAN VUKOTIC

Première thèse

**Contribution à l'étude de la solubilité de la galène,
de la blende et de la chalcoppyrite dans l'eau
en présence d'hydrogène sulfuré entre 50 et 200° C.**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 26 juin 1961 devant la commission d'examen

MM. WYART.....	<i>Président.</i>
CHRÉTIEN.....	} <i>Examineurs.</i>
ROLLET.....	

PARIS

—
1961

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SLOBODAN VUKOTIC

Première thèse

**Contribution à l'étude de la solubilité de la galène,
de la blende et de la chalcoppyrite dans l'eau
en présence d'hydrogène sulfuré entre 50 et 200° C.**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 26 juin 1961 devant la commission d'examen

MM. WYART.....	<i>Président.</i>
CHRÉTIEN.....	} <i>Examineurs.</i>
ROLLET	

PARIS

—
1961



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

JULIA G..... T Analyse sup. et Algèbre sup.
DE BROGLIE..... T Théories physiques.
PRENANT..... T Anat. et Histol. comp.
PÉRÈS..... T Mécanique des fluides et Applications.
BOURCART..... T Géog. physique et Géologie dynamique.
PLANTEFOL..... T Botanique.
GRASSÉ..... T Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST..... T Chimie organique.
BOULIGAND..... T Analyse appliquée à la Géométrie.
CHAUDRON..... T Chimie appliquée.
WYART..... T Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER..... T Zoologie.
MANGENOT..... T Biologie végétale (Orsay).
P. AUGER..... T Physique quantique et Relativité.
MONNIER..... T Physiologie des fonctions.
PIVETEAU..... T Paléontologie.
ROCARD..... T Physique (E.N.S.).
H. CARTAN..... T Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE..... T Chimie générale.
FAYARD..... T Géométrie supérieure.
COULOMB..... T Physique du Globe.
M^{lle} COUSIN..... T Biologie.
CHRÉTIEN..... T Chimie minérale.
P. DRACH..... T Zoologie.
KASTLER..... T Physique (E.N.S.).
ÉPIRUSSE..... T Génétique.
RIVIÈRE..... T Géologie (Orsay).
GAUTHIER..... T Biologie (P.C.B.).
LUCAS R..... T Recherches physiques.
THOMAS A..... T Biologie cellulaire.
ARNOLD..... T Optique appliquée.
MORAND..... T Physique Enseignement.
SOLEILLET..... T Physique (P.C.B.).
FORTIER..... T Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON..... T Astronomie.
PETIT..... T Biologie maritime.
QUENEY..... T Météorologie et Dynam. atmosphérique.
GALLIEN..... T Embryologie.
EICHORN..... T Biol. végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC..... T Biol. végétale (S.P.C.N.).
M^{lle} CAUCHOIS..... T Chimie physique.
THÉLIER..... T Physique du Globe.
L'HÉRITIER..... T Biologie générale (Orsay).
GRIVET..... T Radio-électricité (Orsay).
PONCIN..... T Mécanique générale.
DUBREIL..... T Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET..... T Chimie organique.
CAGNIARD..... T Géophysique appliquée.
CHAMPETIER..... T Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER..... T Micropaléontologie.
JUNG..... T Pétrographie.
TRILLAT..... T Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN..... T Chimie organ. et structur.
GAGLIARDI..... T Spectroscopie (Orsay).
VASSY..... T Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES..... T Théories physiques.
PRUVOST..... T Géologie.
AMIEL..... T Chimie des solides.
HOCART..... T Minéralogie et Cristallogr.
MATHIEU J.-P..... T Recherches physiques.
COUTEAUX..... T Biologie animale (P.C.B.).
MAY..... T Zoologie (Orsay).
CHOQUET..... T Théor. des fonct. et Topologie.
FELDMANN..... T Biologie végétale (P.C.B.).
GUINIER..... T Phys. des solides (Orsay).

JOST..... T Physiologie comparée.
FORTET..... T Calcul des probabilités.
SCHWARTZ..... T Calcul différent. et Intégr.
CHOUARD..... T Physiologie végétale.
MALAVARD..... T Aviation (Techn. aéronaut.).
BRELOT..... T Calcul différentiel.
NORMANT..... T Synthèse organ. générale.
BENARD..... T Chimie (E.N.S.C.P.).
BUVAT..... T Botanique (E.N.S.).
DUGUE..... T Statistiques mathématiques.
SOULHAC..... T Psychophysiologie.
ULRICH..... T Physiologie vég. (E.N.S.).
MARÉCHAL..... T Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN..... T Théories chimiques.
CHADEFAUD..... T Botanique.
M^{lle} LE BRETON..... T Physiologie.
SALEM..... T Mathématiques générales.
LELONG..... T Mathématiques générales.
DEVILLERS..... T Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN..... T Topologie algébrique.
FRANÇON..... T Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD..... T Géog. physique et Géologie dynamique.
GODEMENT..... T Mathématiques (M.P.C.).
PISOT..... T Calcul des probabilités.
ROCH..... T Géologie.
SCHATZMAN..... T Astrophysique.
LEHMIE..... T Paléontologie stratigr.
ZAMANSKY..... T Mathématiques générales.
LENNUIER..... T Physique (P.C.B.).
RIZET..... T Génétique (Orsay).
ROUTHIER..... T Géologie appliquée.
M^{me} TONNELAT..... T Relativité.
DIXMIER..... T Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY..... T Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN..... T Électrotechnique générale.
BRUSSET..... T Chimie minérale.
M. LÉVY..... T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
M^{me} CHAIX..... T Chimie biologique.
M^{me} HUREL-PY..... T Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX..... T Chimie (S.P.C.N.).
ACHER..... T Méc. expér. des fluides.
LEDERER..... T Chimie biologique.
M^{me} DUBREIL..... T Mathématiques (Agrég.).
M^{me} LELONG..... T Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR..... T Géologie (S.P.C.N.).
COTTE..... T Physique (M.P.C.).
DUBOIS J. E..... T Chimie (M.P.C.).
LAMOTTE..... T Zoologie (E.N.S.).
MICHÉL ANDRÉ..... T Chimie minérale (Orsay).
OLMER..... T Énergétique générale.
ROUAULT..... T Physique.
GAUTHIER..... T Mécanique appliquée.
BARCHWITZ..... T Chimie physique.
BROSSEL..... T Physique atomique.
BUSER..... T Biologie animale (P.C.B.).
CAMUS..... T Biologie végétale (P.C.B.).
CASTAING..... T Physique (Orsay).
CURIE..... T Minéralogie et Cristallogr.
MOYSE..... T Physiologie vég. (Orsay).
PANNETIER..... T Chimie (Orsay).
POSSOMPES..... T Biologie animale (P.C.B.).
PULLMANN..... T Chimie théorique.
TEILLAC..... T Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
TONNELAT..... T Biologie physico-chimique.
VILLE..... T Économétrie.
VILLEMART..... T Chimie (P.C.B.).
DODÉ..... T Chimie (Orsay).
FREYMAN..... T Physique (S.P.C.N.).
GUINCHET..... T Biologie végétale (Orsay).
ROLLET..... T Chimie (P.C.B.).

M^{lle} JOSIEN..... T Chimie (P.C.B.).
CHEVALLEY..... T Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
ARNOULT..... T Électronique (Orsay).
CHAPELLE..... T Physique (Orsay).
DELANGER..... T Mathématiques (Orsay).
DENY..... T Mathém. génér. (Orsay).
GERMAIN..... T Méc. théorique des fluides.
LUCAS G..... T Géologie.
ALLARD..... T Chimie physique.
BERTHELOT..... T Phys. fondam. des Hautes Énergies (Orsay).
BRICARD..... T Météorologie.
M^{me} ALBE-FES-SARD..... T Psychophysiologie.
FRIEDEL..... T Phys. des solides (Orsay).
JULIA M..... T Chimie organique structur.
LENDER..... T Biologie animale (S.P.C.N.).
MAGAT..... T Physico-chimie des rayonn.
M^{lle} QUINTIN..... T Électrochimie.
MONOD..... T Biochimie cellulaire.
BENOIT..... T Physiologie anim. (Orsay).
DE L'OSSEL..... T Analyse numérique.
CHARLOT..... T Chimie analytique.
HAÏSSINSKY..... T Radiochimie.
LEMÉR..... T Phys. (B.M.P.V.) (Orsay).
GUÉRIN..... T Chimie (Orsay).
CHATELET M..... T Chimie (P.C.B.).
JEAN..... T Physique (Orsay).
MATTIER..... T Physique (Orsay).
MICHEL L..... T Physique théor. (Orsay).
RUMPF..... T Chimie (P.C.B.).
BERGERARD..... T Biologie anim. (S.P.C.N.).
BERTEIN..... T Électronique (Orsay).
BOUSSIÈRES..... T Chimie des Radioéléments (Orsay).
M^{me} COUTURE..... T Thermodynamique et Mécanique physique.
ELLENBERGER..... T Géologie appliquée.
FRANG..... T Biologie animale (P.C.B.).
SCHNELL..... T Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI..... T Biologie anim. (P.C.B.).
ACHER..... T Chimie biol (Orsay).
BAUDOIN..... T Biologie.
BEAUMONT..... T Biologie animale.
BLAUMONT..... T Géophysique Ionosphère.
BOURREAU..... T Biologie végét. (S.P.C.N.).
CURIE D..... T Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA..... T Géologie.
FRÉON..... T Chimie organique (Orsay).
HELLER..... T Physiologie végétale.
TORTIAT..... T Calcul des Probabilités.
CAILLEUX..... T Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN..... T Physique (P.C.B.).
DAUDEL..... T Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théor. et à la physique nucléaire.
M^{lle} FOURCROY..... T Biologie végét. (S.P.C.N.).
NOIROI..... T Physiologie cellulaire.
M^{me} FOURÈS-BRUHAT..... T Évolut. des êtres organisés.
M^{me} FOURÈS-BRUHAT..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
M^{me} VEIL..... T Physiologie générale.
LWOFF..... T Microbiologie.
SIESTRUNK..... T Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE..... T Métallurgie (Orsay).
BROCHARD..... T Physique (P.C.B.) (Orsay).
CABANNES..... T Mécanique générale.
LESIEUR..... T Mathém. (M.P.C.) (Orsay).
MAZET..... T Mécanique générale (Orsay).

Secrétaire général..... R. POUILLAIN.

Le sujet de cette thèse m'a été proposé par la direction du "Bureau de Recherches Géologiques et Minières" en accord avec Monsieur le Professeur Chrétien, directeur du Laboratoire de Chimie Minérale à la Sorbonne.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur Chrétien pour la bienveillance avec laquelle il a suivi mes travaux.

J'adresse ma reconnaissance à Messieurs les Professeurs Wyart et Rollet qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail et faire partie du Jury.

Je remercie également Messieurs Guillemin et Permingeat, chefs des Laboratoires dans lesquels ce travail a été réalisé, de l'attention qu'ils m'ont témoignée.

A la direction du B.R.G.M. et à l'Université de Paris j'adresse mes remerciements sur les subventions qu'ils m'ont accordées.

Que Monsieur Beguinot, chef du service géochimique, ainsi que les collègues des laboratoires du B.R.G.M. trouvent ici mes remerciements pour leur concours et leur amitié.

Le sujet de cette thèse m'a été proposé par le directeur de l'Institut de Recherches Technologiques et Chimiques en accord avec Monsieur le Professeur Christian, directeur du laboratoire de Chimie Minérale à la Sorbonne.

M. Li ne s'est jamais d'exprimer toute sa sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur Christian pour la bienveillance avec laquelle il a suivi mes travaux.

L'adresse de reconnaissance à Monsieur le Professeur Wurt et Rollet qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail et faire partie du jury.

Je remercie également Messieurs Collin et Pons, chefs des laboratoires dans lesquels ce travail a été réalisé, de l'attention qu'ils m'ont témoignée.

A la direction du S.N.C. et à l'Université de Paris j'adresse mes remerciements pour les subventions qu'ils m'ont accordées.

Monsieur Béguinot, chef du service technique, ainsi que les collègues des laboratoires du S.N.C. trouvent ici mes remerciements pour leur accueil et leur aide.

TABLE DES MATIERES

	Pages
1 - INTRODUCTION	1
2 - HISTORIQUE	2
3 - SYNTHESE DE LA GALENE, DE LA BLENDE ET DE LA CHALCOPYRITE	5
4 - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE	16
5 - PROCEDES ANALYTIQUES	19
6 - SOLUBILITE DE LA GALENE, DE LA BLENDE ET DE LA CHALCOPYRITE DANS L'EAU JUSQU'A 350° C	24
7 - SYSTEME H_2S-H_2O ET DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DE L'HYDROGENE SULFURE DANS L'EAU JUSQU'A 200°	27
8 - SOLUBILITE DE LA GALENE, LA BLENDE ET LA CHALCOPYRITE DANS L'EAU, EN PRESENCE DE LA PHASE LIQUIDE ET GAZEUSE DE L'HYDROGENE SULFURE DE 50 à 200°C.	36
9 - RESUME ET CONCLUSIONS.	42
10 - BIBLIOGRAPHIE	49

I N T R O D U C T I O N

Le mode de transport et de dépôt des sulfures de métaux lourds, par des solutions hydrothermales est resté pratiquement inexpliqué jusqu'à présent, malgré sa grande importance géologique. Plusieurs essais de détermination théorique de la solubilité des sulfures à des températures élevées ont été effectués, sans que pourtant les résultats soient satisfaisants.

Pour ces études théoriques, on partait de la solubilité des sulfures dans l'eau, déterminée expérimentalement à 25°C. Après quoi des calculs thermodynamiques permettaient d'établir la solubilité à des températures plus élevées. Néanmoins, il est reconnu généralement, qu'en plus de la constante d'équilibre entre les sulfures et l'eau, il y a d'autres facteurs, tels que la présence des sels, le pH, les gaz dissous, etc..., qui doivent être également considérés. Parmi les composants importants qu'il était possible d'envisager pour les solutions hydrothermales, l'hydrogène sulfuré attirait particulièrement l'attention.

Dans le présent travail, nous avons déterminé, expérimentalement, la solubilité de la galène, de la blende et de la chalcoppyrite dans l'eau pure pour des températures de 50 à 350°C, et dans l'eau en présence des phases liquide et gazeuse d'hydrogène sulfuré, dans une gamme de température allant jusqu'à 200°C, sous une pression maxima de 200 atm. de H_2S .

HISTORIQUE

On supposait, autrefois, que la solubilité des sulfures dans l'eau augmente avec la température, et qu'aux températures de formation des gisements hydrothermaux, la solubilité est suffisamment élevée pour permettre le transport et le dépôt des sulfures dans des conditions de temps raisonnables.

Cependant, d'après les calculs thermodynamiques donnés par Verhoogen (1) et plus tard par d'autres auteurs (2,3,4), la solubilité des sulfures dans l'eau pure à des températures élevées est très faible. Quelques travaux expérimentaux (5,6,7) ont montré que la solubilité augmente avec la température, mais même aux températures admises pour la formation des gisements hydrothermaux, elle reste toujours insignifiante, et il faudrait une quantité énorme de solutions saturées pour former un gîte.

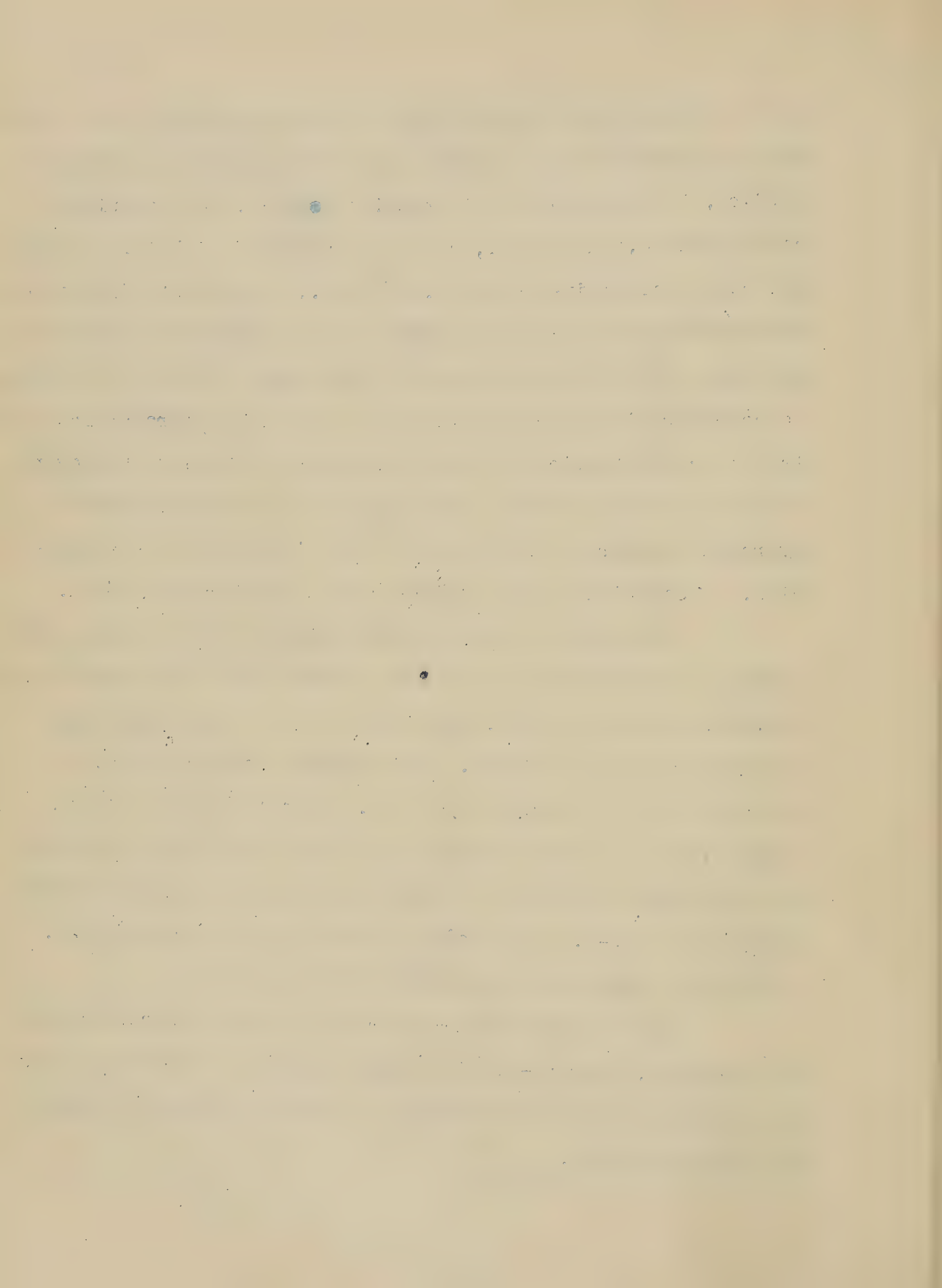
La composition chimique exacte des solutions n'est pas connue. On sait pourtant qu'elles contiennent à différentes concentrations, des ions hydrogène, des sels, chlorure de sodium en particulier, et des gaz dissous, parmi lesquels prédominent CO_2 et H_2S . Pour la solubilité des sulfures de métaux lourds, la présence de sulfures alcalins et de l'hydrogène sulfuré est d'un intérêt particulier et a déjà attiré l'attention de plusieurs auteurs (3,8,9,10).

C'est Treadwell (3) qui a, le premier, constaté l'augmentation de la solubilité du sulfure d'argent dans l'eau saturée en hydrogène sulfuré, à 25°C . Il a expliqué ce phénomène

par la formation du complexe AgHS . Plus tard, Hemley (8) a étudié la solubilité de la galène dans l'eau saturée en hydrogène sulfuré, à température et à pression normale. Les solutions contenaient 0,1 M de NaCl , et le pH variait de 1 à 12. Il indique comme solubilité de PbS $1 \cdot 10^{-6}$ g/l., ce qui est déjà nettement supérieur à la valeur prévue par le produit de solubilité. Lui aussi croit à la formation de complexes, $\text{Pb}(\text{HS})_2$ et $\text{Pb}(\text{HS})_3$. La concentration de ces complexes en solution est proportionnelle à la concentration du soufre bivalent et des ions hydrogène. L'auteur conclut qu'avec l'augmentation de concentration en hydrogène sulfuré de la solution sous l'influence de la pression, la solubilité de la galène doit augmenter elle aussi.

Olshansky et ses collaborateurs (9) ont étudié, entre autres, la solubilité du sulfure d'argent dans l'eau saturée en hydrogène sulfuré à 25°C. Les essais ont été faits pour des températures de 25 à 160°C. Les solutions contenaient 0,1 M de NaCl , et le pH variait de 1 à 8. Ils ont constaté que la solubilité du sulfure d'argent, dans ces conditions, est particulièrement favorisée en milieu alcalin, mais augmente déjà au-dessus de pH-5, elle croît également avec la température. A 160°C et à pH-8, la solubilité est de 4,5 mg/l.

Il faut cependant remarquer que dans les expériences de Olshansky, pour pH-8, l'hydrogène sulfuré n'existe pas dans la solution, et que la solubilité du sulfure d'argent dépend du sulfure alcalin.



H. Barnes (10), dans une communication privée, nous a informé que, dans le cas de sulfure de zinc, il se forme dans la solution un complexe de formule $\text{ZnS} \cdot 3\text{H}_2\text{S}$, dont la solubilité est de $2 \cdot 10^{-5}$ mole/l, à 180°C , sous une pression de 40 atm. de H_2S . A part ce travail inédit, nous ne pensons pas que la solubilité des sulfures dans l'eau saturée en hydrogène sulfuré ait été étudiée pour des températures élevées.



3 - SYNTHESE DE LA GALENE, DE LA BLENDE ET DE LA CHALCOPYRITE -

Comme les sulfures naturels contiennent toujours d'autres sulfures en mélange intime, il nous a semblé préférable de réaliser cette étude sur des sulfures parfaitement définis obtenus synthétiquement à partir de produits chimiques purs.

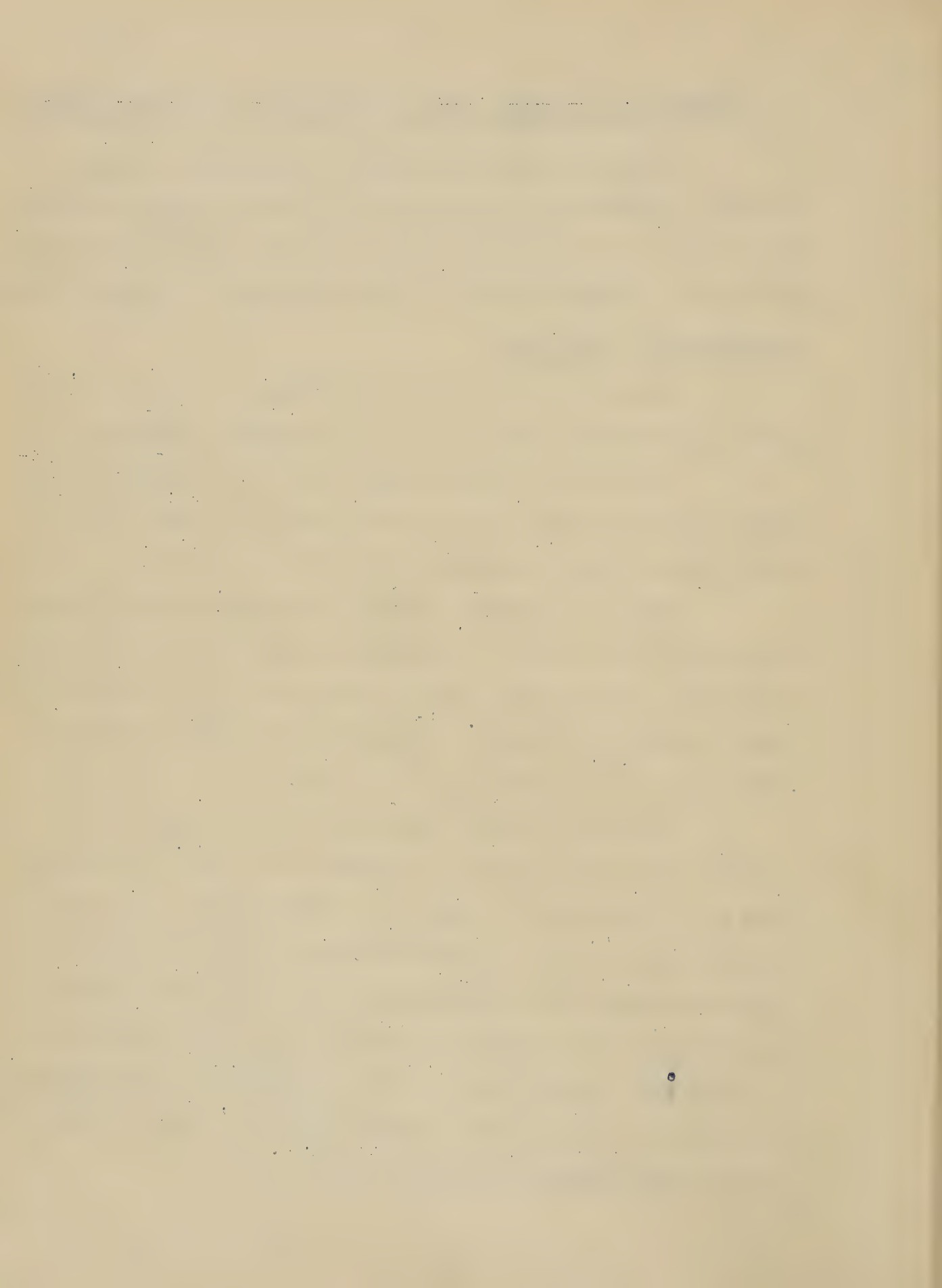
PREPARATION DE LA GALENE

D'après le "Systeme of Mineralogy" de Dana (13), la galène synthétique a été obtenue par plusieurs méthodes.

Nous avons d'abord utilisé les deux méthodes de synthèse par voie humide utilisées par Reuter et Stein (11) pour leurs travaux sur l'oxydabilité du sulfure de plomb.

Dans la première méthode préconisée, PbS est obtenu par passage d'un courant d'hydrogène sulfuré pendant une demi-heure dans une solution aqueuse froide d'un sel de plomb (chlorure, nitrate ou acétate). L'opération est simple, nous avons opéré dans une fiole conique de 500 cm³.

Dans la deuxième méthode PbS est précipité par la thiourée dans une solution de plombite de sodium: à une solution à 8 % d'acétate de plomb, nous avons ajouté une solution de soude jusqu'à une concentration finale de 15 %, il est nécessaire de refroidir énergiquement car la réaction est très exothermique; le précipité de plombite de sodium qui se forme se redissout facilement en portant la solution à l'ébullition; on précipite alors PbS en ajoutant lentement, tout en agitant, une quantité équimoléculaire de thiourée.



La filtration et le lavage de ces sulfures ne présentent pas de difficultés; ils ont été séchés de différentes manières, soit à l'étuve électrique à 80° pendant 2 heures, soit à l'air à température ambiante après lavage final à l'acétone, soit dans un dessiccateur à P_2O_5 , le lavage final étant également fait à l'acétone.

Les produits obtenus sont très fins, leur diagramme de rayons X montre qu'il s'agit bien de galène, sans raies parasites; cependant l'analyse chimique donne un pourcentage de sulfure de plomb, oscillant entre 95 et 96 %. Les 4 à 5 % restant, représentent des produits d'oxydation ou des produits de la réaction qui n'ont pas été entièrement éliminés par le lavage. Si l'on procède à un nouveau lavage on augmente considérablement les produits d'oxydation, c'est d'ailleurs ce que signale Reuter et Stein (11).

Plutôt que de persévérer dans cette voie et de réduire ensuite les produits d'oxydation formés par H_2S (en four électrique tubulaire), nous nous sommes tourné vers un mode de préparation par voie sèche.

Durocher (12) préconise de chauffer au rouge sombre, sous courant d'hydrogène sulfuré, du chlorure ou du sulfate de plomb finement divisé. Nous nous sommes servi d'oxyde de plomb (PbO) R.P. Prolabo à 99 % de pureté.

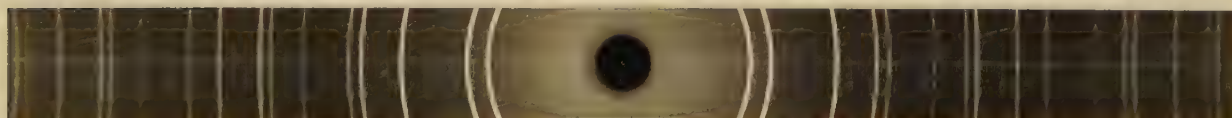
Nous avons utilisé un four électrique Kuhlmann à résistance bobinée traversé par un tube de silice de 500 mm

de longueur et de 25 mm de diamètre intérieur. Ce four est alimenté en courant 110 V. par l'intermédiaire d'un alternostat; nous l'avons étalonné au moyen d'un couple chromel-alumel et d'un millivoltmètre.

Durant toute la durée de l'expérience, le tube de silice est traversé par un courant d'hydrogène sulfuré produit par un appareil de Kipp. Il est ainsi possible d'éviter les produits d'oxydation.

Nous avons introduit dans le tube 20 g d'oxyde de plomb R.P. Prolabo. Sous courant d'hydrogène sulfuré, le four a été porté à 500° et y a été maintenu 2 heures, puis sans couper le courant gazeux, nous l'avons laissé refroidir à température ambiante.

Le produit obtenu est fin, le diagramme de rayons X montre les raies de la galène (N° 1). L'analyse chimique donne 98,95 % de sulfure; la réaction est donc totale puisque nous sommes parti d'un oxyde à 99 % de pureté et le rapport $\frac{\text{Pb}}{\text{S}}$ est très voisin de 1.



N° 1 - Diagramme de galène synthétique.

Pour déterminer les teneurs en soufre de sulfure obtenu, nous avons utilisé la méthode suivante: le sulfure de plomb contenu dans une prise d'essai de 0,5 g est transformé en PbSO_4 par fusion dans un creuset de nickel avec 2,5 g de Na_2O_2 . Le culot de la fusion est repris après refroidissement par H_2O au bain-marie, puis acidifié à chaud jusqu'à pH 1 avec HCl . L'ion $\text{SO}_4^{=}$ est précipité comme PbSO_4 . Le précipité est filtré, séché à 400° et pesé.

Cette méthode d'obtention de la galène est simple et sa qualité ne dépend que des produits utilisés. Il est nécessaire de ne pas dépasser 550° car au-dessus de cette température le produit final obtenu est un mélange de plomb et de sulfure

PREPARATION DE LA BLENDE

D'après Dana, la blende a été obtenue par synthèse en introduisant l'hydrogène sulfuré dans une solution de chlorure de zinc, ou en faisant passer l'hydrogène sulfuré sur du chlorure de zinc chauffé.

Nous avons d'abord cherché à savoir si un précipité de sulfure de zinc séché à l'étuve à $110-120^\circ$ possédait la structure cristalline de la blende visible aux rayons X.

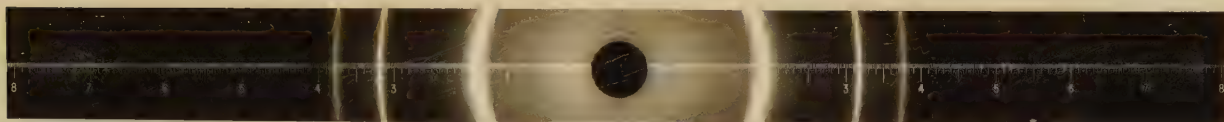
Ce sulfure a été obtenu:

a) soit à partir d'une solution d'acétate de zinc par précipitation par H_2S (le pH étant fixé ou non selon le cas par un tampon acide acétique-acétate).

b) soit à partir d'une solution de chlorure ou de sulfate par précipitation au moyen de Na_2S ou de la thiourée.

Dans tous les cas, nous avons obtenu un précipité floconneux difficile à filtrer et à laver. Complètement essoré, il contient entre 80 et 90 % d'eau; nous l'avons séché à l'étuve électrique à 120° pendant 6 à 8 heures.

Le diagramme de rayons X montre les raies peu nettes de la blende (diagramme n° 2)



N° 2 - Diagramme de Blende semi-cristalline.

Pour augmenter le degré de cristallisation, nous avons chauffé à 250° une série de tubes scellés, contenant chacun 0,5 g environ de sulfure, pendant des temps croissants allant jusqu'à 72 heures. Une petite amélioration a été constatée. L'analyse nous a montré qu'après séchage nous devions avoir un sulfure de zinc retenant encore de l'eau d'absorption.

Nous verrons dans les pages suivantes que ce sont ces essais repris sous une forme un peu différente qui nous ont permis d'obtenir de la blende bien cristallisée; mais arrivé à ce stade et devant les bons résultats que nous venions d'obtenir dans la préparation de la galène par chauffage d'oxyde de plomb en atmosphère d' H_2S , nous nous sommes orienté vers l'étude d'une méthode similaire pour l'obtention de la blende.



Nous avons chauffé pendant 2 h. à 600° sous courant d' H_2S , ZnO finement divisé. L'analyse du produit obtenu donne un sulfure à 99,75 % de pureté, mais le diagramme de rayons X montre les raies de la blende et de la wurtzite. Dans les mêmes conditions, en employant le chlorure au lieu de l'oxyde, nous avons un diagramme très net de wurtzite seule (n° 3).



N° 3 - Diagramme de Wurtzite synthétique.

Nous savons que l'augmentation de la température favorise la transformation de la blende en wurtzite, mais les températures indiquées par certains auteurs (14) sont très supérieures à celles que nous avons atteintes, surtout dans la seconde série d'expériences réalisées à des températures comprises entre 150 à 600° . Dans tous les cas, nous obtenons un mélange de blende et de wurtzite, les raies du diagramme étant de plus en plus floues, au fur et à mesure que la température s'abaisse, comme on pouvait s'y attendre.

De même nous avons obtenu un mélange de blende et de wurtzite par chauffage à 600° sous courant d' H_2S d'un mélange intime de poudre de zinc et de soufre. Cette méthode est

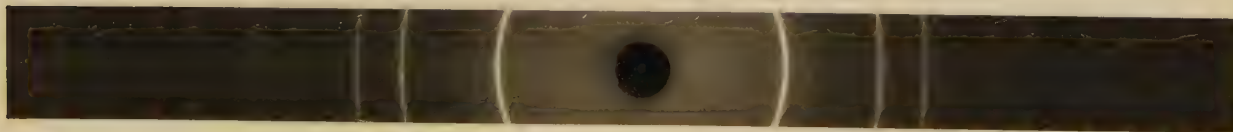


cependant proposée par de nombreux auteurs comme étant un mode de préparation de la blende (15).

Devant ces échecs, nous sommes revenu à notre précipité de sulfure de zinc séché pendant 8 h. à 120° à l'étuve. Nous savons que son diagramme comporte les raies de la blende, mais très peu marquées, aussi avons-nous cherché à parachever sa cristallisation et à chasser l'eau.

Nous avons opéré sous atmosphère d' H_2S pour éviter toute oxydation, avec l'appareillage qui nous a toujours servi et nous avons chauffé 2 h. à 550° , le sulfure obtenu est anhydre mais le diagramme de rayons X nous donne des raies nettes de wurzite (n° 3).

Nous avons repris cette expérience en chauffant à température aussi basse que possible, pour éviter la transformation de la blende en wurtzite, sous atmosphère de H_2S et pendant des temps croissants. Après 240 h. de chauffage à $135 - 150^{\circ}$, nous avons enfin obtenu un sulfure anhydre dont le diagramme de rayons X est celui de la blende sans spectre parasite (N° 4).



N° 4 - Diagramme de blende synthétique.

L'analyse de cette blende fournit un pourcentage de ZnS de 99,20 %.

La méthode chimique utilisée est celle préconisée par Charlot (19) pour l'analyse de la blende. Le sulfure de zinc est transformé en iodure à froid en milieu chlorhydrique par une solution titrée de KI et l'excès d'iode est titré par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. La méthode est excellente dans le cas présent.

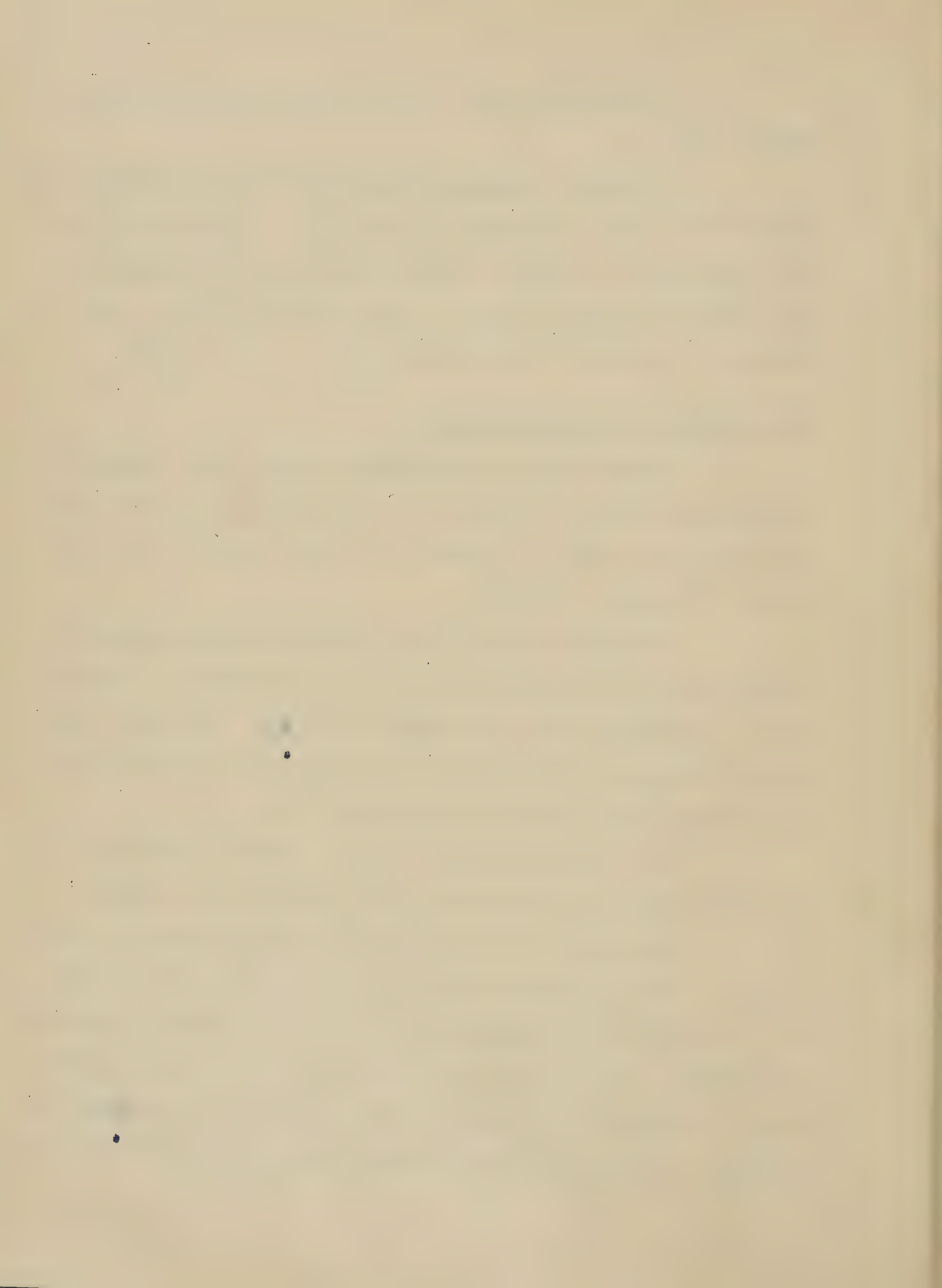
PREPARATION DE LA CHALCOPYRITE

D'après Dana, la chalcopryrite peut être préparée en fondant un mélange de pyrite et de covellite, ou en chauffant doucement les oxydes de cuivre et de fer bivalents en atmosphère d'hydrogène sulfuré.

Forestier (17,18) l'a obtenu par précipitation au moyen de Na_2S dans une solution de sels cuivrique et ferreux, mais il remarque que le diagramme de rayons X est très flou. Pour obtenir une meilleure cristallisation, il fait bouillir le précipité dans sa solution pendant 15 h.

Nous avons recommencé cette dernière expérience, mais nos résultats ne sont pas ceux obtenus par l'auteur.

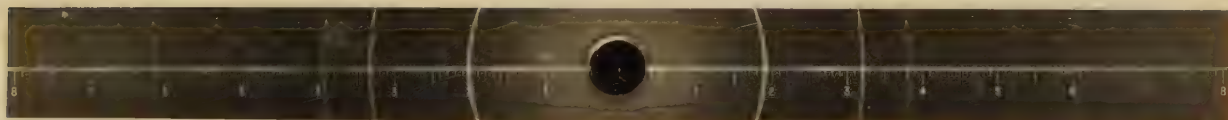
En partant d'une solution de sels cuivrique et ferreux, on obtient à chaud, soit de la covellite (CuS) seule, soit un mélange chalcopryrite-covellite. Par contre, si la précipitation a lieu à froid, on aboutit bien à la chalcopryrite, mais le diagramme est très peu net. L'ébullition prolongée du précipité dans sa solution n'amène aucun changement. Durant la



filtration et le séchage, l'oxydation est importante et rapide et on peut voir une fine pellicule d'oxyde ferrique recouvrir le précipité.

Nous nous sommes tourné vers une méthode par voie sèche.

Nous avons chauffé pendant 2 h. à 600° un mélange intime équimoléculaire de chlorure cuivrique et de chlorure ferreux sous courant d' H_2S . Après refroidissement, toujours sous courant d' H_2S , le produit obtenu se présente sous forme d'une masse colorée en bleu, finement cristallisée. Le diagramme de rayons X présente les raies de la chalcoppyrite parfaitement nettes et bien définies (N° 5).



N° 5 - Diagramme de la chalcoppyrite synthétique.

Nous avons également obtenu de la chalcoppyrite parfaitement bien définie en opérant dans des conditions strictement semblables à celles de l'expérience précédente sur des mélanges en quantités données de différents sels ou oxydes cuivrique et ferreux. Il en est de même pour un mélange de Fe en poudre, de CuO et de soufre.

Les analyses effectuées sur les sulfures obtenus nous montrent que la transformation en chalcoppyrite est complète et que la pureté de celle-ci ne dépend que des produits utilisés. Il faut avoir soin de préparer des mélanges strictement équimoléculaires de fer ferreux et de cuivre cuivrique. Les analyses chimiques ont été effectuées suivant le mode opératoire ci-dessous:

- Un mélange de 0,5 g de sulfure et de 5 g de Na_2O_2 est fondu dans un creuset de nickel à 800° .

- Après refroidissement, la masse est reprise par H_2O à chaud.

- La solution est acidifiée légèrement par HCl et portée à l'ébullition.

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est précipité de la solution bouillante par addition de NH_4Cl en léger excès.

- L'hydroxyde ferrique est filtré, lavé, transformé en Fe_2O_3 par calcination, puis pesé.

- Le filtrat auquel ont été adjointes les eaux de lavage est acidifié par HCl jusqu'à pH 1, puis porté à ébullition.

- Les ions $\text{SO}_4^{=}$ sont précipités par BaCl_2 ; BaSO_4 est filtré, lavé, séché à 400° , puis pesé.

- De ce poids on calcule le soufre présent dans la prise d'essai.

- Dans le filtrat de l'opération précédente, on ajoute 2 g de KI .

- I^- est oxydé par $CuCl_2$ en I lequel est dosé par une solution titrée de $Na_2S_2O_3$ d'où l'on déduit simplement la quantité de cuivre présente.

Le tableau ci-dessous permet de comparer les résultats des analyses de la chalcoppyrite de synthèse avec ce que nous devions théoriquement trouver:

Chalcoppyrite : CuS . FeS .

Calculé		Trouvé	
Cu	34,03 %	Cu	33,92 %
Fe	31,76 %	Fe	31,65 %
S	34,35 %	S	34,28 %

4 - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE -

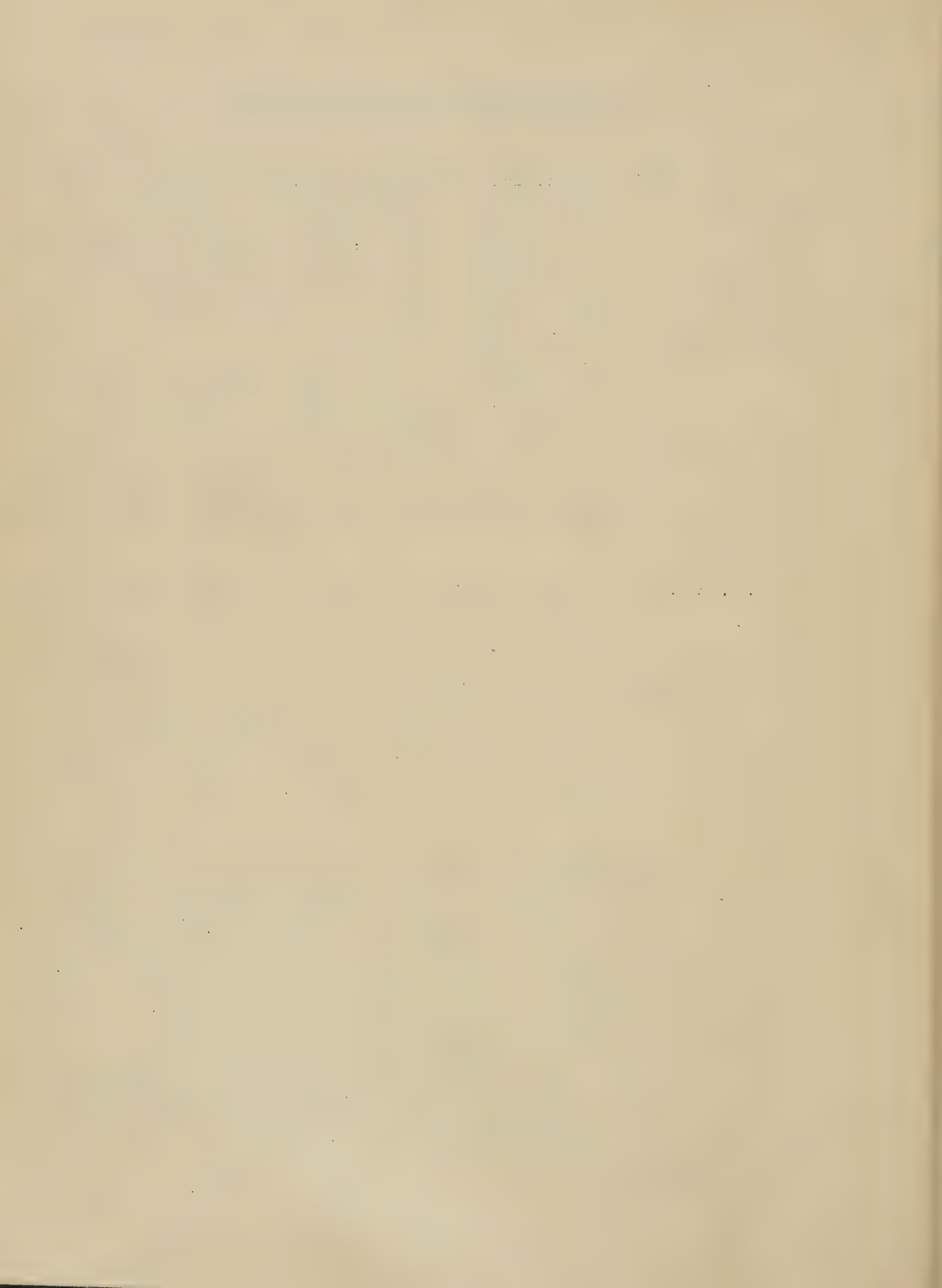
Pour mesurer la variation, en fonction de la température et de la pression, de la solubilité de la galène, de la blende et de la chalcopryrite, nous avons utilisé un autoclave que nous avons fait réaliser dans les ateliers de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Nous nous sommes inspiré, entre autres, de celui utilisé et décrit par MOREY et HESSELGESSER (6). Nous avons par ailleurs trouvé auprès de M. SABATIER, directeur de recherches au C.N.R.S., d'excellents conseils et avis qui ont facilité notre tâche.

Cet appareil est du type à piston; l'étanchéité est assurée par un joint en métal malléable, le cuivre, écrasé entre le piston sur lequel s'exerce directement la pression, la paroi de l'autoclave et une collerette d'acier maintenue en place par le chapeau vissé sur le corps de l'appareil (schéma I, P. 45).

Ce système est facilement réalisable, il a l'avantage de présenter une parfaite étanchéité aux pressions élevées. Nous lui avons donné une capacité de 300 cm³. Les calculs de résistance, notamment l'épaisseur des parois, ont été établis à partir des courbes de fluage de l'acier utilisé.

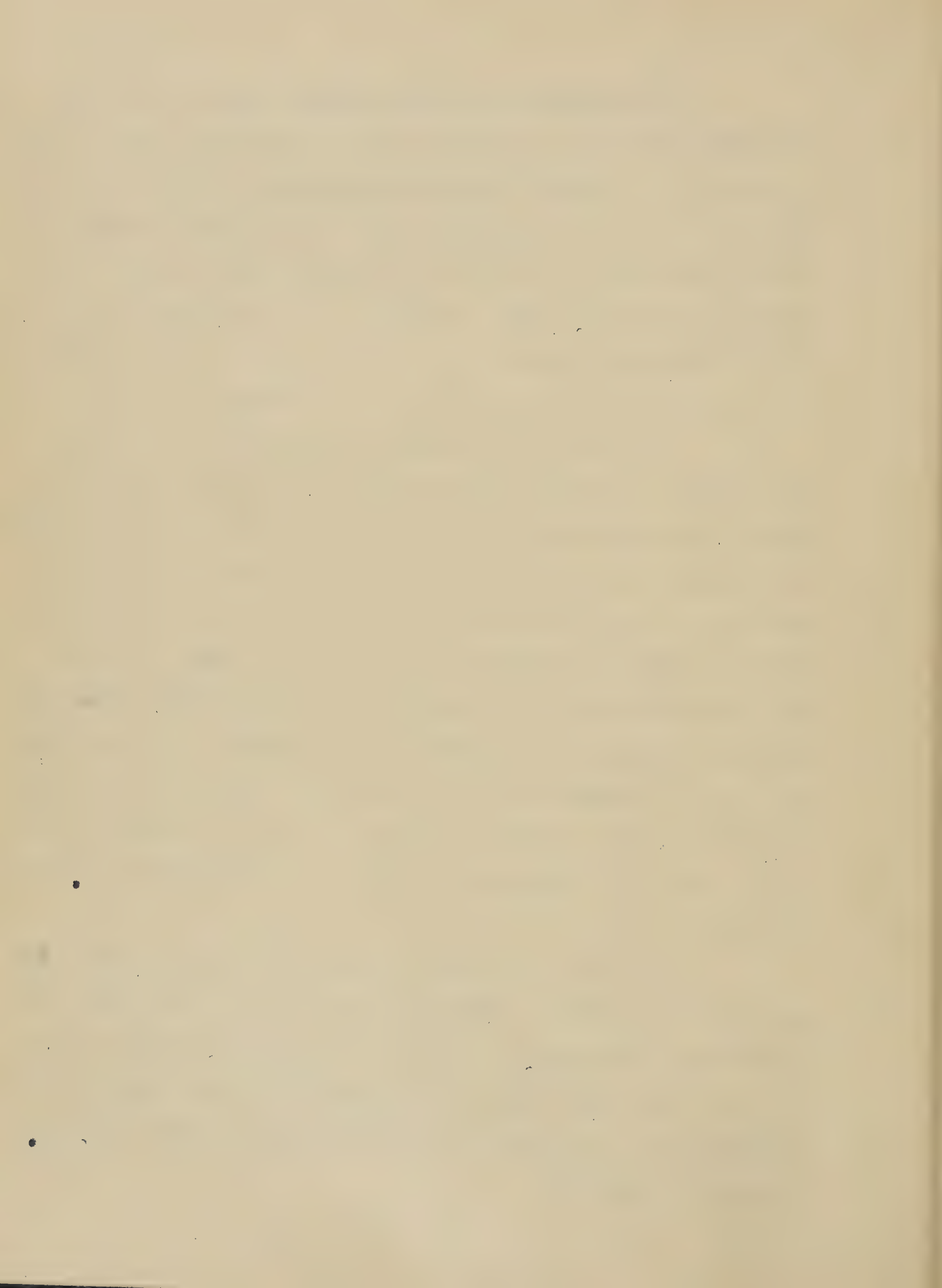
A 600° sous 1000 kg/cm², l'appareil réalisé présente un coefficient de sécurité voisin de 2 après 10.000 heures d'utilisation.



La présence d'hydrogène sulfuré dans une partie de nos expériences nous a amené à nous préoccuper du choix du métal à utiliser. La Société d'Electrométallurgie d'Ugine nous a conseillé d'employer un acier inoxydable au molybdène stabilisé au titane qui, après un an d'utilisation en essais à Lacq, à 150°C sous une pression de 600 à 1200 amt. d'un gaz humide à 10 à 15 % d'hydrogène sulfuré, n'a révélé ni perte de poids appréciable, ni corrosions fissurantes en profondeur.

Le système de chauffage est constitué par un four cylindrique alimenté, par l'intermédiaire d'un altermostat, en courant monophasé 220 V.; il est possible de le clore complètement après y avoir introduit l'autoclave. Tout cet ensemble, monté sur un axe horizontal, est animé d'un lent mouvement basculant, grâce à un système bielle-manivelle monté sur l'axe d'un moto-réducteur. Ceci permet une bonne homogénéisation des phases en présence. La température est réglée à la valeur désirée par l'intermédiaire d'un régulateur à impulsion, le couple thermoélectrique en chromel alumel est logé à l'intérieur même de la paroi de l'autoclave. (Schéma II - Photographie de l'appareil - P. 47).

Celui-ci est relié, au moyen d'une canalisation souple, dont le diamètre intérieur est de 1,2 mm, à une série de manomètres permettant de contrôler la pression. Afin de diminuer le volume mort dans lequel pourrait se condenser H_2S , les manomètres et une partie de cette canalisation sont remplis d'huile de paraffine.



Par une dérivation montée sur la canalisation souple, l'autoclave peut être relié à un dispositif permettant, grâce à un système de vannes d'arrêts, d'effectuer, dans des conditions bien définies, des prélèvements de volumes déterminés entre 2 et 20 cm³ sur lesquels seront mesurées, par analyses chimiques, les teneurs en plomb, zinc, cuivre et fer, afin de suivre la solubilité de la galène, de la blende et de la chalcopryrite, en fonction des conditions régnant dans l'autoclave. (Schema III de distribution, p. 48).

Afin de ne prélever que la partie claire de la phase aqueuse, à l'exclusion des fines particules de sulfures restant en suspension, il a été nécessaire d'aménager une cavité à la base du piston pour y loger un tampon filtrant, constitué par de l'amiante pressée, maintenu entre deux fines grilles d'acier inoxydable (Schéma I, p. 45). Ce système a donné de bons résultats jusqu'à des pressions de l'ordre de 200 kg/cm². Au-delà, les grilles d'acier inoxydable se détériorent rapidement au moment du prélèvement et des particules d'amiante s'introduisent dans la canalisation et finissent par la boucher.



5 - PROCEDES ANALYTIQUES -

Pour déterminer la solubilité de la blende, de la galène et de la chalcopryrite préparées synthétiquement, il a fallu choisir des méthodes analytiques convenables, simples et sensibles, pour le dosage du plomb, du zinc, du cuivre et du fer.

Celles utilisées au laboratoire de géochimie pour le dosage du plomb, du zinc et du cuivre dans les sols, ont été employées après quelques modifications de détail et nous ont donné satisfaction. Pour le dosage du fer, nous avons choisi la méthode classique au thiocyanate qui nous a semblé la mieux adaptée.

Dans la solution saturée d' H_2S prélevée dans l'autoclave, les éléments recherchés se trouvent vraisemblablement comme complexes $M (HS)_2$ ou $M (HS)_3^-$. Leur formation est la condition de la solubilité des sulfures sur lesquels porte notre étude. Leur existence peut être mise en évidence par l'absence des réactions chimiques que donnent habituellement les métaux qu'ils renferment; d'ailleurs, lors du prélèvement, les solutions parfaitement limpides se troublent rapidement, les complexes se détruisent par perte d' H_2S et les sulfures précipitent.

Avant toute détermination colorimétrique, les prélèvements, dont le volume primitif est compris entre 2 et 20 cm³, sont tous traités de la même façon.



Chacun d'eux est acidifié par quelques centimètres cubes d'HCl 1 %, puis évaporé au 1/4 de son volume primitif à douce ébullition. Après refroidissement, on ajoute 1 cm³ de H₂O₂ à 110 volumes afin de peroxyder le milieu. On chauffe doucement, en agitant jusqu'à disparition du chlore libre marquant la destruction totale de H₂O₂. S'il est nécessaire, on ajoute quelques cm³ de HCl 1 % afin d'éviter une évaporation à sec. La solution ainsi traitée est filtrée, puis complétée au volume de la prise élémentaire au moyen de HCl 1%.

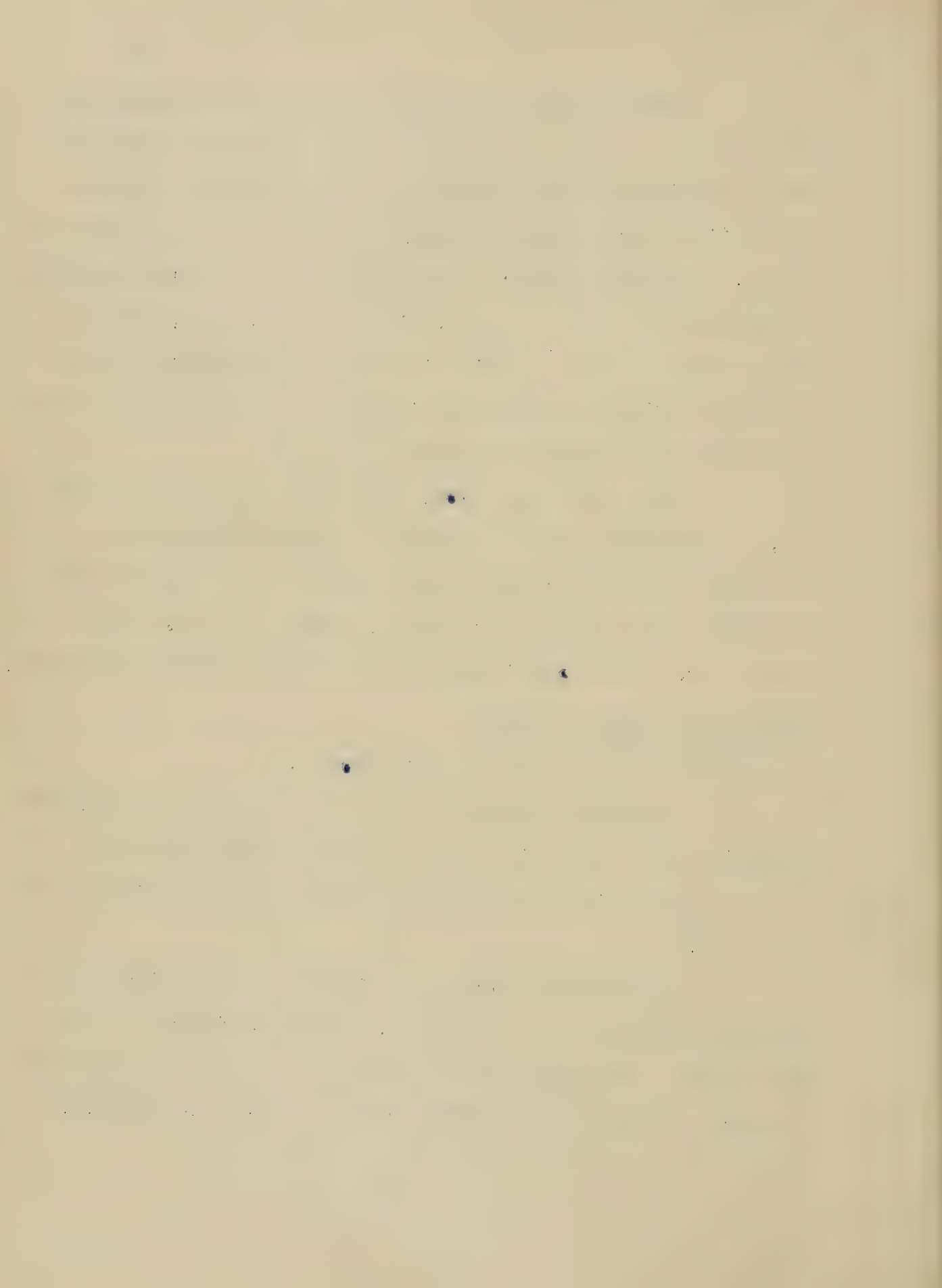
Pour cette opération, aussi bien que pour les suivantes, il est nécessaire de prendre de grandes précautions et de n'employer que des produits dont la pureté est soigneusement contrôlée. Les déterminations des teneurs en plomb, zinc, cuivre et fer, sont alors faites sur des prises aliquotes séparées.

METHODE DE DOSAGE DU PLOMB

- Méthode colorimétrique à la dithizone -

Une prise aliquote de 0,1 à 2 cm³, selon les teneurs présumées, est introduite dans un tube en pyrex jaugé à 5 et à 10 cm³; cette prise est complétée à 5 cm³ avec une solution de HCl à 1 %.

On complète alors à 10 cm³ avec une solution à 12 % de citrate trisodique contenant 1,6 % de chlorhydrate d'hydroxylamine comme agent réducteur et 2 % de KCN pour complexer le zinc et éviter son interférence. Le pH est alors de 9,5.



On ajoute 2 cm³ d'une solution de dithizone dans le chloroforme, à 0,001 %, préparée au moment de l'emploi par dilution d'une solution mère à 0,1 %. Par agitation le dithizonate de plomb formé est extrait dans la phase organique.

Les colorations ainsi obtenues sont comparées à une gamme de 6 témoins contenant 0 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2 et 3 de plomb et préparés dans les mêmes conditions. La coloration de ces étalons est stable 3 à 4 heures en prenant soin de ne pas les exposer directement à la lumière solaire.

La sensibilité de cette méthode est de l'ordre de 1.10^{-4} g/litre de plomb, ce qui est satisfaisant.

METHODE DE DOSAGE DU ZINC

- Méthode colorimétrique à la dithizone -

Le zinc présent dans la solution à étudier est également dosé au moyen de la dithizone en solution dans le tétrachlorure de carbone selon le mode opératoire suivant:

- une prise aliquote de 0,1 à 2 cm³ est introduite dans un tube en pyrex jaugé à 5 et 10 cm³. On complète à 5 cm³ par une solution d'HCl à 0,5 %. On ajoute 5 cm³ d'une solution à 15 % d'acétate de sodium contenant 6 % de Na₂S₂O₃, afin d'éliminer les interférences du cuivre et du plomb, et 0,4 % de chlorhydrate d'hydroxylamine comme agent réducteur. Le pH final est voisin de 5. On introduit 2 cm³ d'une solution de dithizone à 0,002 % dans le tétrachlorure de carbone. Cette solution est préparée au moment de l'emploi par dilution d'une solution mère à 0,1 %.

La formation du dithizonate de zinc et son extraction par la phase organique sont obtenues par agitation prolongée (1 minute).

Les colorations obtenues sont comparées à une gamme de 6 témoins contenant 0 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2 et 3 de Zn préparée dans les mêmes conditions. Les colorations sont stables 3 à 4 heures, lorsque l'on prend soin de ne pas les exposer directement à la lumière solaire.

Il est ainsi possible de déterminer des teneurs en zinc de l'ordre de $1 \cdot 10^{-4}$ g/litre. Cette sensibilité a toujours été largement suffisante.

METHODE DE DOSAGE DU CUIVRE

On s'est servi ici de la biquinolyl - 2 - 2' (cuproïne), réactif quasi spécifique du cuivre.

A une prise aliquote de 0,1 à 2 cm³ introduite dans un tube en pyrex jaugé à 5 cm³, on ajoute 1 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % de chlorhydrate d'hydroxylamine pour réduire le cuivre à l'état monovalent. On ajoute ensuite 2 cm³ d'une solution d'acétate de sodium à 20 %, et on complète à 5 cm³ si cela est nécessaire avec une solution d'HCl à 1 %. Le pH final est voisin de 4,5. On introduit alors 1 cm³ d'une solution de cuproïne à 0,02 % dans l'alcool isoamylique. Par agitation, on forme et on extrait le complexe coloré rose cuproïne-cuivre dans la phase organique. Les colorations obtenues sont comparées à une gamme de témoins contenant 0 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2

de cuivre préparés dans les mêmes conditions. Les colorations sont très stables (6 à 7 jours).

La sensibilité de cette méthode est très voisine des précédentes et permet de déterminer des teneurs minima en cuivre de l'ordre de 1.10^{-4} g/l.

METHODE DE DOSAGE DU FER

Ainsi que nous l'avons dit, nous nous sommes servi du thiocyanate d'ammonium donnant une coloration rouge avec l'ion Fe^{+++} .

A une prise aliquote de 0,1 à 1 cm³ introduite dans un tube en pyrex, on ajoute 1,5 cm³ d'une solution de thiocyanate d'ammonium à 1,5 M dans HCl 1%.

Le complexe coloré rouge qui se forme immédiatement est extrait par agitation avec 1 cm³ d'alcool isoamylique. Là encore, les colorations obtenues sont comparées à une gamme de témoins contenant 0 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2 et 3 de fer préparés dans les mêmes conditions. Les colorations sont stables 3 à 4 heures.

Ces quatre méthodes, tant au point de vue de leur sensibilité que de la reproductibilité des résultats ($= \pm 10\%$) nous ont donné toute satisfaction.

Les teneurs en plomb, zinc, cuivre et fer, n'ont jamais été inférieures à 1.10^{-4} g/litre. Il n'a donc pas été nécessaire d'effectuer une concentration préalable par évaporation du prélèvement.

6 - SOLUBILITE DE LA BLENDE, DE LA GALENE ET DE LA CHALCOPYRITE DANS L'EAU JUSQU'A 350°C

Ces mesures, non prévues dans le programme primitif de nos travaux, nous ont paru intéressantes à faire, étant donné l'extrême divergence des chiffres proposés par différents auteurs, notamment pour la blende. Nous n'avons trouvé aucune donnée concernant la chalcoppyrite.

Sauf pour la blende, pour laquelle nous avons trouvé dans la littérature quelques valeurs obtenues expérimentalement, Verhooghen 1938 (1), Czamanske 1959 (4), la plupart des valeurs de solubilité sont obtenues par calcul à partir de la solubilité déterminée à 25°C, qui semble d'ailleurs n'être connue que très approximativement. Czamanske donne comme solubilité calculée de la blende à pH 7 et 200°C : $1,2 \cdot 10^{-8}$ mole/litre.

Voici les valeurs obtenues par calcul à partir de la solubilité déterminée à 25°C, donnée par Czamanske (4)

TABEAU (I)

T C°	pH 7			
	<u>PbS mole/l</u>	<u>ZnS mole/l</u>	<u>CuS mole/l</u>	<u>FeS mole/l</u>
25	$3,28 \cdot 10^{-11}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$	$2,47 \cdot 10^{-15}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
100	$6,36 \cdot 10^{-10}$	$4,29 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$
200	$8,56 \cdot 10^{-9}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$	$2,64 \cdot 10^{-12}$	$9,61 \cdot 10^{-7}$
300	$1,82 \cdot 10^{-7}$	$4,22 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$	$6,69 \cdot 10^{-7}$

Comme résultats de ses travaux expérimentaux, A.C. ELLIS (5) donne pour ZnS une solubilité de $0,6 \cdot 10^{-5}$ mole/litre

à 200°C et de $1,2 \cdot 10^{-5}$ mole/litre à 300°C. On remarque qu'à 200°C la valeur trouvée par Ellis est près de 1000 fois supérieure à celle proposée par Czamanske. Ellis explique partiellement cette différence par une oxydation possible d'une petite quantité de blende dans ses conditions opératoires.

B.H. Relly (7) a repris les travaux d'Ellis en s'attachant à éviter cette oxydation dans toute la mesure du possible. A 130°C sous une pression hydrostatique de 300 atm. il a trouvé une solubilité de $4 \pm 1 \cdot 10^{-6}$ mole/litre. Cette valeur bien que légèrement inférieure à celle trouvée par A.G. Ellis à 200°C, est cependant très voisine.

Nos mesures de solubilité ont été faites à 110 - 200 - 300 - 350°C sous pression de vapeur d'eau correspondante.

Nous avons introduit dans l'autoclave 0,5 g de soufre et 250 cm³ d'eau désoxygénée. Avant chaque prélèvement, la température a été maintenue en palier 6 heures aux valeurs indiquées tout en agitant afin d'atteindre un état d'équilibre.

Juste avant d'effectuer le prélèvement, l'agitation est arrêtée de telle sorte que la tête de l'autoclave reliée au circuit extérieur soit en position basse. Grâce à la pression de la vapeur d'eau s'exerçant sur la phase aqueuse, le remplissage du récipient de prélèvement est rapide et suit immédiatement l'ouverture de la vanne d'entrée. Le tampon filtre, logé à la base du piston, arrête au passage toutes les particules de sulfures en suspension. Ici les prélèvements ont été de 10 cm³ sur lesquels portent les analyses chimiques qui nous ont donné les résultats suivants:

TABLEAU (II)

<u>Température</u> <u>0°C</u>	<u>PbS mole/l</u>	<u>ZnS mole/l</u>	<u>CuS mole/l</u>	<u>FeS mole/l</u>
110	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$8,93 \cdot 10^{-6}$
200	5,76 "	4,70 "	2,35 "	7,20 "
300	4,8 "	4,70 "	2,35 "	5,36 "
350	4,8 "	4,70 "	2,35 "	5,36 "

On ne constate aucune variation nette de la solubilité entre 110° et 350° pour les trois premiers sulfures. La diminution des teneurs en Fe n'est pas expliquée. Il est d'ailleurs possible qu'une partie du Fe mis en solution provienne des parois de l'autoclave. Le tableau ci-après permet une comparaison de nos résultats pour la blende, exprimée en mole/l, à ceux obtenus par Czamanske (valeurs calculées), A.J. Ellis et B.H. Relly (valeurs expérimentales).

TABLEAU (III)

<u>Température</u> <u>0°C</u>	<u>nos</u> <u>valeurs</u>	<u>Czamanske</u>	<u>Ellis</u>	<u>Relly</u>
110	$3 \cdot 10^{-6}$	$4,29 \cdot 10^{-9}$		
130				$4 \pm 1 \cdot 10^{-6}$
200	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-6}$	
300	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$4,22 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	
350	$4,7 \cdot 10^{-6}$			

Nos valeurs sont comparables à celles obtenues par Relly et très voisines de celles de Ellis à 200°. Nous avons cherché à éviter dans toute la mesure du possible une oxydation des sulfures.

7 - SYSTEME H_2S - H_2O ET DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DE
L'HYDROGENE SULFURE DANS L'EAU JUSQU'A 200°C

1 - Solubilité d' H_2S dans l'eau -

Il nous semble nécessaire de donner au préalable quelques indications sur la solubilité d' H_2S dans l'eau, ainsi que le diagramme du système H_2S - H_2O .

La solubilité de l'hydrogène sulfuré gazeux dans l'eau est importante, 1 litre d'eau à 15° en dissout près de 3 litres.

Le tableau (IV) ci-après, extrait du traité de chimie minérale de Pascal, renferme les résultats interpolés par Winkler (21) sur la solubilité d' H_2S dans l'eau en fonction de la température. On peut voir qu'elle décroît rapidement lorsque la température augmente. Dans ce tableau, X est le coefficient d'absorption de Bunsen, c'est-à-dire, le volume de gaz que peut dissoudre à la température d'expérience, un volume de solvant; le volume de gaz étant réduit à 0° et 760 mm de Hg pour une pression partielle du gaz de 760 mm, Q est le poids en grammes du gaz dissous dans 100 g de solvant à la température de l'expérience lorsque la pression totale du gaz et de la vapeur d'eau est de 760 mm de Hg.

TABLEAU (IV)

SOLUBILITE D'H₂S DANS H₂O

t	X	Q	t	X	Q
0°	4,70	0,7066	21°	2,517	0,3745
1°	4,522	0,6839	22°	2,456	0,3648
2°	4,379	0,6619	23°	2,396	0,3554
3°	4,241	0,6407	24°	2,338	0,3464
4°	4,107	0,6201	25°	2,282	0,3375
5°	3,977	0,6001	26°	2,229	0,3208
6°	3,852	0,5809	27°	2,177	0,3208
7°	3,732	0,5624	28°	2,128	0,3130
8°	3,616	0,5446	29°	2,081	0,3055
9°	3,505	0,5276	30°	3,037	0,2983
10°	3,399	0,5512	35°	1,831	0,2648
11°	3,300	0,4960	40°	1,660	0,2361
12°	3,206	0,4814	45°	1,516	0,2110
13°	3,115	0,4674	50°	1,392	0,1883
14°	3,028	0,4540	60°	1,190	0,1480
15°	2,945	0,4411	70°	1,022	0,1101
16°	2,865	0,4287	80°	0,917	0,765
17°	2,789	0,4169	90°	0,840	0,041
18°	3,717	0,4056	100°	0,810	0,000
19°	2,647	0,3948			
20°	2,582	0,3046			

A basse température et sous 1 atm. H_2S donne avec l'eau un hydrate cristallisé décrit par plusieurs auteurs (22). De FORCRAND a déterminé sa courbe de tension de vapeur et a montré qu'il ne pouvait pas exister au-delà de $28,5^{\circ}C$, température à laquelle correspondrait une tension d'équilibre avec l'hydrate solide de 16 atm. SCHEFFER (23) a poursuivi et complété ces recherches; d'après lui, le point quadruple se situerait à $29,5^{\circ}C$ et la pression de vapeur serait de 22 atm. Les deux solutions existant à ce point, l'une d' H_2S dans l'eau contiendrait 3,4 % molécules de gaz H_2S dissous, l'autre d'eau dans l'hydrogène sulfuré liquide 1,3 molécule d' H_2O .

Le tableau ci-dessous donne les tensions de vapeur de l'hydrate en équilibre avec la solution aqueuse.

TABLEAU (V)

<u>DE FORCRAND</u>			<u>SCHEFFER</u>		
t°		P.	t°		P.
0	731	Millimètres	16,3	5,3	atmosphères
1	820	"	17,9	6,3	"
2,8	982	"	19,7	7,6	"
3,8	1.083	"	21,0	8,6	"
4,5	1.163	"	23,3	10,7	"
5,2	1.250	"	24,8	12,9	"
9	2,5	atmosphères	25,6	14,0	"
11,8	3,5	"	27,4	17,1	"
14,5	4,25	"	28,5	19,5	"
17,5	5,80	"	29,2	21,3	"
23	9,20	"			
25	11	"			
28,5	16	"			

La composition de cet hydrate cristallisé a été longtemps discutée, on lui attribue comme formule probable $H_2S \cdot 6H_2O$.

2 - Diagramme du système $H_2S - H_2O$

Voir diagramme en annexe.

Ce diagramme, à notre connaissance, est assez mal étudié, surtout au-dessus de O.C. Il a été établi par Scheffer (23). On y distingue deux points quadruples A et B. Les lignes qui s'y intercoupent n'ont pas été déterminées.

Les phases en équilibre sont indiquées par les lettres suivantes:

G - Glace

H - Hydrate solide d' H_2S

L_1 - Solution de l'eau dans H_2S

L_2 - Solution d' H_2S dans l'eau

L_1 et L_2 ne sont que partiellement miscibles

V - Phase vapeur.

1er point quadruple A non déterminé : p 1 atm.

t 0 (probablement - 0,4°C)

2ème point quadruple B : p = 22 atm.

t = 29,5°C (selon Scheffer)

A ce point, les quatre phases sont en équilibre et nous avons un système H - L_1 - L_2 - V

L_1 contient 1,3 mole % H_2O

L_2 contient 3,4 mole % H_2S

Les courbes

A B représente la courbe d'équilibre $L_2 - V - H$, c'est-à-dire, de la tension de vapeur de l'hydrate en présence de la solution d'hydrogène sulfuré dans l'eau.

E B représente la courbe d'équilibre $H - L_1 - V$. Elle coïncide pratiquement avec la courbe de tension de vapeur de l'hydrogène sulfuré.

C_1 BC représente l'équilibre $L_1 - L_2 - V$. Cette courbe est également très voisine de la courbe de tension de vapeur de l'hydrogène sulfuré pur. C_1 b est métastable. Nous avons sur notre graphique librement interpolé la courbe B C entre 50 et 100°C.

B D représente l'équilibre $H - L_1 - L_2$, c'est-à-dire la variation du point de fusion de l'hydrate en présence des deux solutions L_1 et L_2 sous l'influence de la pression, cette courbe monte presque normalement à l'axe des températures.

Ces courbes délimitent quatre zones qui nous intéressent particulièrement. Entre 0 et 30°C pour des pressions supérieures à celles délimitées par les courbes A B existent deux zones où l'hydrate est stable:

- dans l'une, H V, délimitée par A B E, l'hydrate existe seul sous la tension de vapeur d' H_2S .
- dans l'autre, L_1 H, délimitée par E B D, l'hydrate existe en présence d' H_2S liquide saturé d'eau.

Dans la partie située sur le plan à droite de la courbe A B D, l'hydrate ne peut pas exister. Dans cette partie nous distinguons deux zones: au-dessous de la courbe A B C, nous avons une zone $L_2 - V$ où, en fonction de la température, la quantité d' H_2S soluble dans la phase aqueuse est en équilibre avec la tension de sa vapeur; enfin, dans la partie située entre D B C, seules les deux phases L_1 L_2 existent.

- 51 -

Le document est soumis au Comité de l'Union I - V.

Le Comité de l'Union I - V a décidé de l'admettre.

Le Comité de l'Union I - V a décidé de l'admettre.

Le Comité de l'Union I - V a décidé de l'admettre.

1950.

Le Comité de l'Union I - V a décidé de l'admettre.

Le Comité de l'Union I - V a décidé de l'admettre.

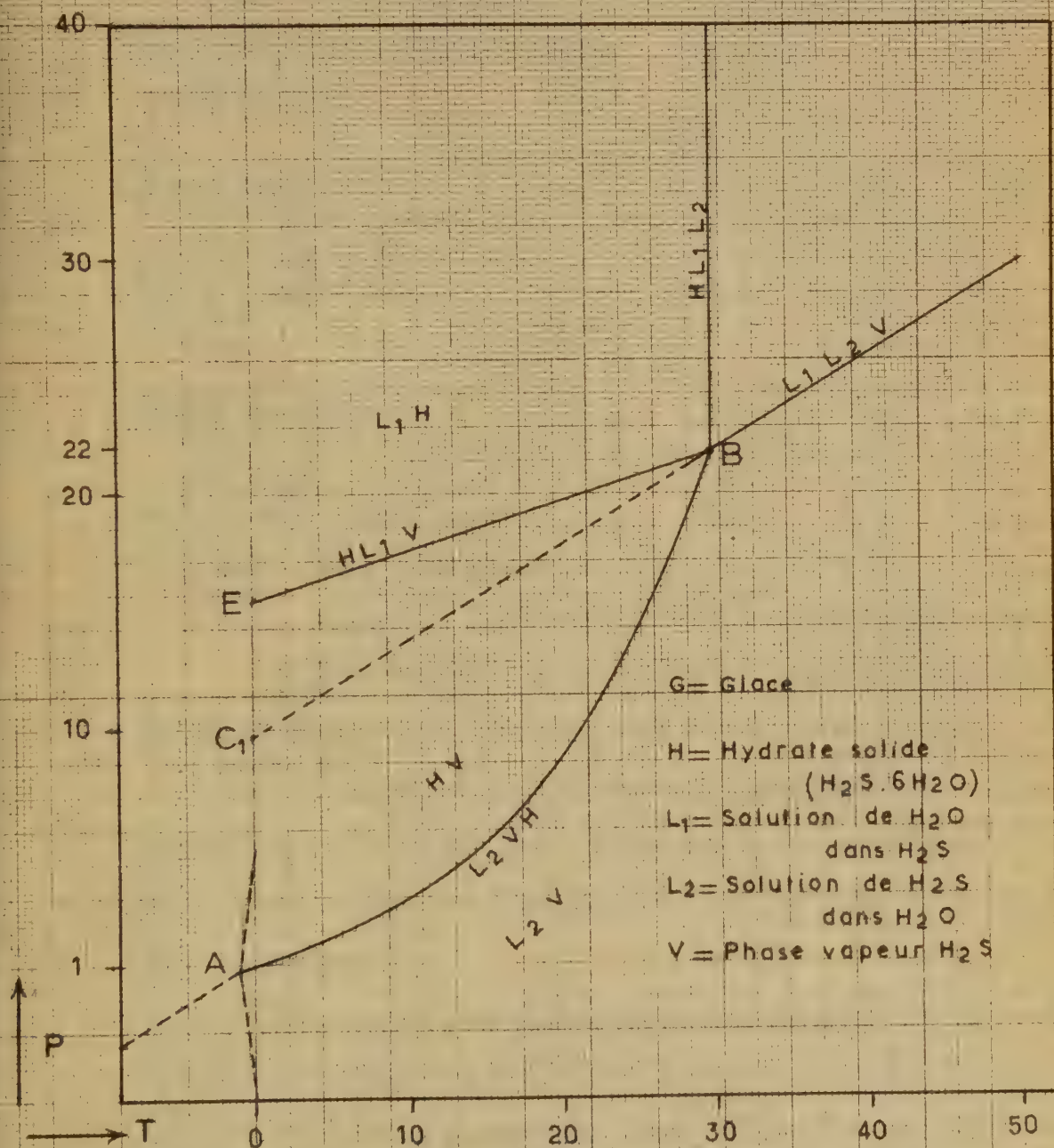
Le Comité de l'Union I - V a décidé de l'admettre.

Le Comité de l'Union I - V a décidé de l'admettre.

Le Comité de l'Union I - V a décidé de l'admettre.

Le Comité de l'Union I - V a décidé de l'admettre.

DIAGRAMME DU SYSTEME H_2O-H_2S



Dans l'intervalle, de température 0 - 30°C - les deux phases liquides H_2S - H_2O se dissolvent réciproquement l'une dans l'autre.

Le tableau ci-dessous indique ces solubilités réciproques selon Scheffer (23).

TABLEAU (VI)

Températures 0°C	0	6	17	26	29,5
Solubilité en % de mole d' H_2O dans H_2S liquide	0,4	0,5	0,8	1,2	1,6
Température 0°C	5,3	13,7	22,9	26,9	29,4
Solubilité en % de mole d' H_2S dans l' H_2O liquide	0,5	0,9	1,8	2,7	3,7

A 29°40, 7,2 % d' H_2S liquide se dissout dans l'eau.

Nous n'avons pas trouvé de données concernant ces solubilités pour des températures supérieures à 30°C. Cependant, si l'on se rapporte au diagramme du système H_2S - H_2O , on peut prévoir l'augmentation en fonction de la température de la quantité d'hydrogène sulfuré liquide qui se solubilise dans l'eau et vice versa.

En même temps que la détermination de la solubilité des sulfures dans l'eau en présence de la phase liquide d'hydrogène sulfuré, nous avons étudié le titre en H_2S dans la phase aqueuse.

Dans l'autoclave, dont le volume est de 300 cm³, se trouve au début de l'expérience 200 cm³ d'eau et environ 100 cm³ d'hydrogène sulfuré liquide. L'équilibre entre les deux phases liquides à une température déterminée s'établit en agissant l'autoclave pendant 8 h.

En ouvrant la vanne de l'autoclave, la solution, poussée par de la pression interne, sort de l'autoclave et entre dans un tube gradué où la température et la pression sont réduites à des conditions normales. Le gaz qui se dégage, entre dans un autre tube gradué, rempli et plongé dans l'eau, la quantité d'eau du tube gradué poussée par le gaz est équivalente au volume du gaz dégagé. En divisant le volume du gaz par le volume de la solution prélevée, on obtient le nombre de cm³ du gaz dissous dans 1 cm³ de solution.

Dans nos expériences, nous avons prélevé de 10 à 20 cm³ de solution, ce qui nous a permis d'obtenir une valeur exacte de la solubilité par centimètre cube. Les mesures ont été répétées plusieurs fois dans les mêmes conditions et les écarts des valeurs obtenues ne dépassaient pas 5 %. Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau (VII).

TABLEAU (VII)

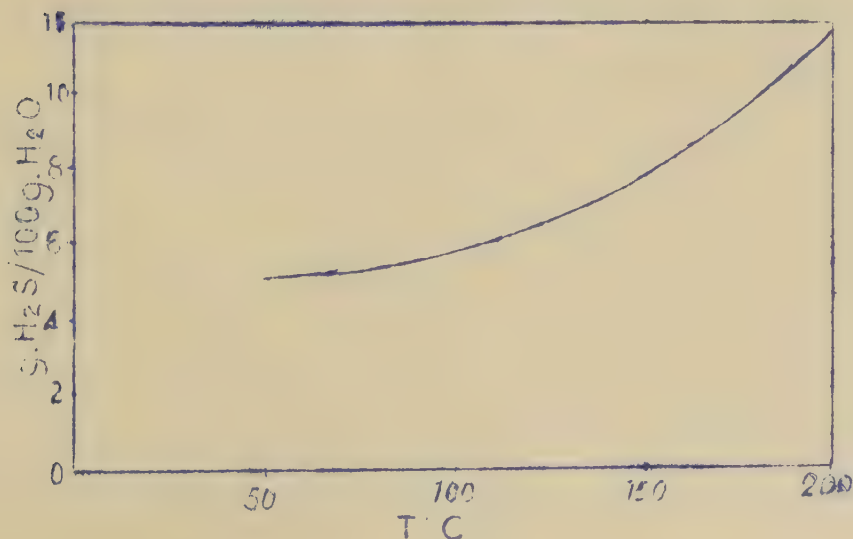
T°C	cm ³ d'H ₂ S gaz par cm ³ sol.	P. atm.
50	36-37	40
100	41-43	100
150	53-55	150
200	83-85	200

Etant donné que le poids spécifique de l'hydrogène sulfuré à 20°C et à la pression d'une atmosphère est égal à 1,4 g/l, les valeurs du rapport des volumes H_2S /sol. données dans le Tableau (VII) peuvent être exprimées pondéralement. La quantité de gaz restant en solution à 20°C et à la pression d'une atmosphère qui est de 4 g d' H_2S /1 l de solution, est intervenue dans nos calculs.

Le tableau (VIII) représente la solubilité de l' H_2S dans l'eau exprimée en poids

T°C	P.atm.	g H_2S /100 g H_2O
50	40	5,1
100	100	5,86
150	150	7,54
200	200	11,75

La variation de la quantité d' H_2S dissous dans l'eau en fonction des températures observées est présentée par la courbe du graphique ci-dessous.



Cette courbe montre que la solubilité de l'hydrogène sulfuré dans l'eau augmente rapidement à partir de 150°C.

Dans nos expériences nous avons noté également l'influence de la pression sur la solubilité de l'hydrogène sulfuré dans l'eau à température constante; à 150°C, en augmentant la pression de 100 à 200 atmosphères, la solubilité de l'hydrogène sulfuré augmente de 20 % environ.

Il faut remarquer que les pressions enregistrées à chaque température donnée indiquent la tension de vapeur de la phase d'hydrogène sulfuré, saturé en eau. Etant donné que la solubilité de l'eau dans cette phase augmente avec la température, son influence sur la diminution de la tension de vapeur de l'hydrogène sulfuré est certainement importante. Cependant, nous n'avons pas mesuré la solubilité de l'eau dans l'hydrogène sulfuré.

Il faut noter que Scheffer (23) a obtenu à 30°C une solubilité de 7,2 g d'hydrogène sulfuré dans 100 g d'eau, ce que nous avons obtenu à une température proche de 150°C.

Il ne nous a pas été possible d'expliquer la cause de cette importante différence.

8 - SOLUBILITE DE LA GALENE, DE LA BLENDE ET DE LA CHALCOPYRITE
DANS L'EAU, EN PRESENCE DE LA PHASE LIQUIDE ET GAZEUSE
D'HYDROGENE SULFURE DE 50 A 200°C

L'appareillage décrit - autoclave, vannes et manomètre, nous a donné au cours des premières expériences quelques difficultés, c'est pourquoi il a été modifié. La vapeur d'eau et l'hydrogène sulfuré provenant de l'autoclave et circulant librement à travers les canalisations jusqu'aux manomètres forment l'hydrate solide et les obstrue, ce qui rend impossible le remplissage de l'autoclave avec l'hydrogène sulfuré, le contrôle de la pression et le prélèvement de solution.

Pour écarter ces inconvénients, nous avons réduit la longueur des canalisations en installant directement sur le piston de l'autoclave une vanne à deux sorties, l'une est reliée au manomètre, l'autre sert pour les prélèvements. La longueur de la canalisation ne dépasse pas ainsi 20 cm, il est alors facile de la porter à 30°C pour détruire l'hydrate dont le point de décomposition est de 29,4°C.

Les expériences ont été menées dans les conditions suivantes:

Dans l'autoclave dont le volume est de 300 cm³, nous avons introduit 200 cm³ d'eau distillée et 10 g de galène ou de blende, ou bien 20 g de chalcopryrite de synthèse. Nous avons utilisé des quantités élevées de sulfures, car nous pensions à une forte solubilité dans la phase liquide d'hydrogène sulfuré (10). L'autoclave ainsi chargé est fermé par la vanne décrite

plus haut et placé dans une enceinte refroidie par la neige carbonique. En ouvrant la vanne l'autoclave est mis en communication avec une bouteille d'hydrogène sulfuré liquide, donnant une pression de 17 à 18 atm. L'introduction de l'hydrogène sulfuré est interrompue au bout de quelques minutes. On purge alors l'autoclave du gaz qui s'y trouve, ce qui permet de chasser la plus grande quantité de l'air qui s'y trouvait primitivement enfermé.

Puis l'autoclave est remis en communication avec la bouteille. L'opération de condensation de l'hydrogène sulfuré dans l'autoclave se poursuit pendant 2 h. Dans la plupart des expériences, la condensation s'est faite avec succès.

Elle ne réussit pas dans les cas où la canalisation et le filtre contiennent des gouttes d'eau, capables de former avec l'hydrogène sulfuré l'hydrate solide.

Lorsque l'opération de condensation est terminée, l'autoclave est sorti de l'enceinte et introduit dans le four électrique. Au bout de 8 h. de chauffage à 50°C et d'agitation la pression étant de 40 atm. environ, on prélève alors le premier échantillon (10 à 15 cm³) de solution. Pendant le prélèvement, la tête de l'autoclave se trouve en position basse. La solution ainsi prélevée provient de la phase aqueuse, plus lourde, occupant la partie inférieure de l'autoclave. Lorsque le circuit est ouvert, la pression de vapeur qui s'exerce au fond de l'autoclave, sur la phase aqueuse, permet à celle-ci de s'écouler rapidement dans le récipient de prélèvement. Le

filtre placé à la base du piston arrête au passage toutes les particules de sulfures en suspension. L'expérience nous a montré qu'il faut toujours rejeter le premier prélèvement et ne se servir que du second. La température de l'autoclave est alors portée à 100°C, la pression augmente et se stabilise entre 90 et 100 atm. Dans ces conditions, et après 8 h. d'agitation, on prélève un deuxième échantillon de 10 à 15 cm³. L'opération est répétée à des températures de 150 et de 200°C. Si la pression dans l'autoclave, pendant le chauffage à 150 à 200°C, dépasse 200 atm., limite de nos expériences, la vanne est ouverte et l'excès du gaz évacué.

Le prélèvement de solutions sous pression est facile à des températures de 50 et de 100°C. Cependant à 150°C et surtout à 200°C, il devient difficile. Il faut ouvrir la vanne doucement et à plusieurs reprises, pour que la solution surchauffée arrive à se refroidir et ainsi éviter le dégagement brusque des vapeurs. De plus, la corrosion de la partie conique de la vanne est assez forte. Après chaque prélèvement de 20cc de solution à 200°C, cette partie doit être repolie avec de l'oxyde de chrome.

Dans tous les prélèvements, les quelques premières gouttes de solution sont troubles, elles proviennent probablement de la condensation qui a eu lieu dans la canalisation et elles sont toujours rejetées. La solution servant pour l'analyse, claire au moment du prélèvement, se trouble elle aussi, et devient noire après un certain temps.

Toutes les solutions prélevées ont été acidifiées avec HCl, oxydées, préparées pour analyses, et ensuite analysées par les méthodes précédemment décrites.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux suivants.

TABLEAU (VIII)

<u>Galène</u>		
T°C	g/l Pb	mole/l PbS
50	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
100	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
150	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
200	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$

<u>Blende</u>		
T°C	g/l Zn	Mole/l ZnS
50	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,82 \cdot 10^{-5}$
100	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,35 \cdot 10^{-5}$
150	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-5}$
200	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-5}$

<u>Chalcopyrite</u>			
T°C	g/l Fe	g/l Cu	mole/l FeS CuS
50	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$
100	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$7,07 \cdot 10^{-6}$
150	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$5, \cdot 10^{-4}$	$7,87 \cdot 10^{-6}$
200	$8, \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$8,64 \cdot 10^{-6}$

Toutes ces valeurs sont la moyenne de plusieurs analyses, celles considérées comme aberrantes ont été rejetées.

Il est à noter que les résultats ne sont pas facilement reproductibles, les différences pouvant aller, dans certains cas, jusqu'à 100 %. On peut pourtant considérer que les possibilités d'oxydation des sulfures ont été minima.

Les valeurs obtenues montrent que la solubilité de la galène et de la blende dans l'eau saturée en hydrogène sulfuré, à des températures élevées, est de 10 à 100 fois supérieure à celle dans l'eau pure, obtenue avec le même appareillage.

Dans le cas de la chalcoppyrite, un phénomène particulier se produit. La concentration de fer dans la solution de chalcoppyrite est beaucoup plus forte que celle du cuivre, surtout pour les basses températures, bien que le rapport Fe/Cu dans la chalcoppyrite soit presque égal à 1/1. Nous avons remarqué que les parois de l'autoclave étaient recouvertes par une pellicule de sulfure de fer, due à l'attaque par l'hydrogène sulfuré. C'est pourquoi nous avons constaté la présence de fer même dans les solutions de galène et de blende. Ainsi, nous avons pu déterminer la quantité du fer dans les solutions provenant de la corrosion de l'autoclave.

Les quantités de fer provenant de la corrosion de l'autoclave sont présentées dans le Tableau (IX)

T°C	g/l Fe	mole/l FeS
50	5 $\cdot 10^{-2}$	9.20 $\cdot 10^{-4}$
100	2 $\cdot 10^{-2}$	3,60.10 $\cdot 10^{-4}$
150	1,2.10 $\cdot 10^{-2}$	2,16.10 $\cdot 10^{-4}$
200	6 $\cdot 10^{-3}$	1,08.10 $\cdot 10^{-4}$

Mais, même en tenant compte de cette quantité de fer, toujours présente dans les solutions, il se trouve pourtant que les valeurs obtenues pour le fer des solutions de chalcoppyrite, sont nettement supérieures à celles de cuivre.

Deux explications paraissent possibles pour ce phénomène:

- 1°.- l'excès de fer provient de la décomposition de la chalcoppyrite en sulfure de fer plus soluble et sulfure de cuivre
- 2°.- la chalcoppyrite présente augmente la solubilité du sulfure de fer provenant de l'autoclave. On peut d'ailleurs constater que dans certains essais, où la galène, la blende et la chalcoppyrite sont mis en présence de la solution simultanément, leur solubilité augmente.

Cependant ces résultats très partiels étant peu reproductibles, nous avons préféré ne pas en faire état dans ce travail.

C'est pourquoi nous avons considéré que la solubilité de chalcoppyrite doit être calculée d'après la concentration du cuivre dans la solution.

9 - R E S U M E & C O N C L U S I O N S -

Nous avons décrit les dispositifs expérimentaux qui nous ont permis les synthèses de la galène, de la blende, de la chalcoppyrite et la détermination de leur solubilité dans l'eau pure jusqu'à 350°C, dans l'eau saturée en hydrogène sulfuré à des températures de 50 à 200°C et aux pressions partielles correspondantes, de 40 atm. à 200 atmosphères.

Pour mesurer la variation de la solubilité de ces sulfures, nous avons fait réaliser un autoclave d'une capacité de 300 cm³. La présence d'hydrogène sulfuré dans nos expériences nous a amené à utiliser pour la construction de cet autoclave un acier inoxydable au molybdène stabilisé au titane avec un peu de cuivre.

Nous avons décrit les méthodes analytiques utilisées pour les dosages du cuivre, du plomb, du zinc, du fer et du soufre dans les sulfures synthétiques et dans leurs solutions.

Il a été montré que la solubilité de la blende et de la chalcoppyrite dans l'eau pure est de 1 à $5 \cdot 10^{-6}$ mole/l jusqu'à 350°C et que pour la galène elle est de $5 \cdot 10^{-7}$ mole/litre.

Ces valeurs sont bien supérieures à celles prévues théoriquement.

Ces solubilités ne varient que très peu lors de la variation de la température à l'exception cependant de celle du sulfure de fer qui diminue quand la température augmente.

La solubilité de ces sulfures dans l'eau saturée en hydrogène sulfuré est de 10 à 100 fois plus forte que dans l'eau pure et est égale à 10^{-5} mole/litre, dans ZnS, PbS et CuS pour l'intervalle des températures étudiées. Pour FeS la solubilité va de $1,2 \cdot 10^{-3}$ mole/l à 50° jusqu'à $5 \cdot 10^{-5}$ mole/l à 200°.

L'augmentation de la solubilité de ces sulfures métalliques dans l'eau saturée en H_2S est conditionnée par la formation de complexes dont les formules générales pourraient être $Me(HS)_2$ et $Me(HS)_3^-$. Leur existence a été mise en évidence par l'absence de réactions chimiques caractéristiques des métaux qu'ils renferment.

Il a été montré que la concentration de ces complexes dans la solution n'augmente pas avec la température, malgré l'accroissement de la concentration en H_2S . De plus dans le cas de sulfure de fer la solubilité du complexe ferreux diminue lorsque la température augmente.

Nous avons profité de ces travaux pour déterminer la solubilité dans l'eau d' H_2S sous pressions partielles correspondant à des pressions d'un volume critique d' H_2S à des températures variant entre 50° et 200°.

La solubilité augmente surtout après 150° et on obtient à 200° une solubilité égale à 12 pour cent.

Les résultats obtenus montrent une augmentation de solubilité des sulfures des métaux lourds dans l'eau chargée de H_2S . Si l'on compare nos valeurs à celles de Verhoogen et

de Garrels obtenues par calcul pour l'eau pure, on remarque que nos valeurs sont 10^3 à 10^5 fois plus élevées pour ZnS et PbS et 10^5 à 10^6 fois plus élevées pour CuS. Ce qui incontestablement est dû à la formation de complexes. Il apparaît parfaitement possible d'envisager le transport de sulfures métalliques par des volumes raisonnables de solutions riches en hydrogène sulfuré.

Cependant comme il faut tenir compte de la complexité des solutions hydrothermales et du milieu sur lequel elles agissent, il faudrait poursuivre ces travaux expérimentaux pour étudier la solubilité d'un mélange de sulfures métalliques en présence d' H_2S et déterminer l'influence de divers autres facteurs, notamment du pH de la solution, des sels alcalins et des autres gaz dissous, en particulier de l'anhydride carbonique.

de l'Autoclave
capacité, 300 cc

tion 2/3 de l'appareil.

Sortie vers Manomètres
et Système de prélèvement

Joint de fermeture

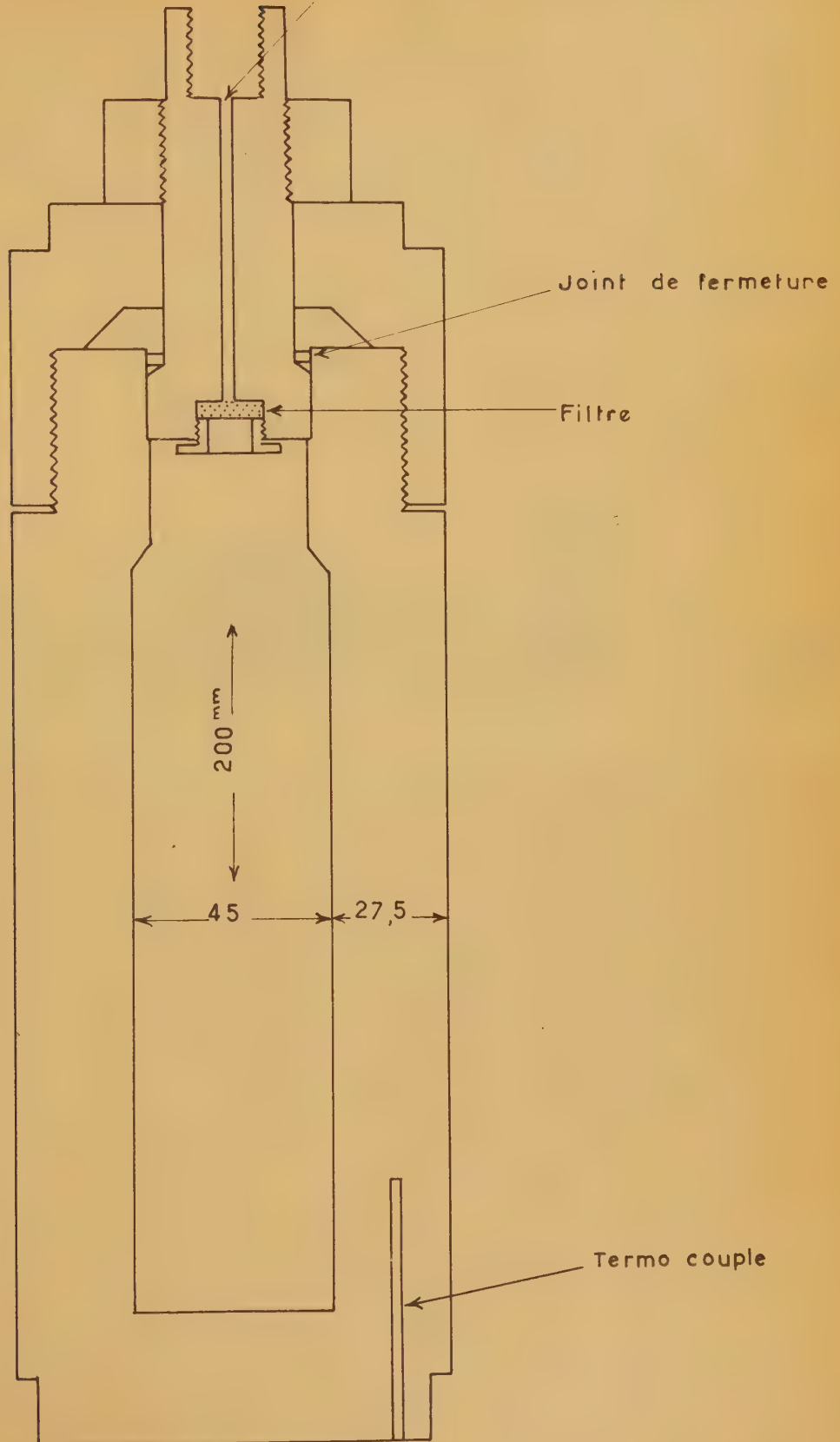
Filtre

200 mm

45

27,5

Termo couple





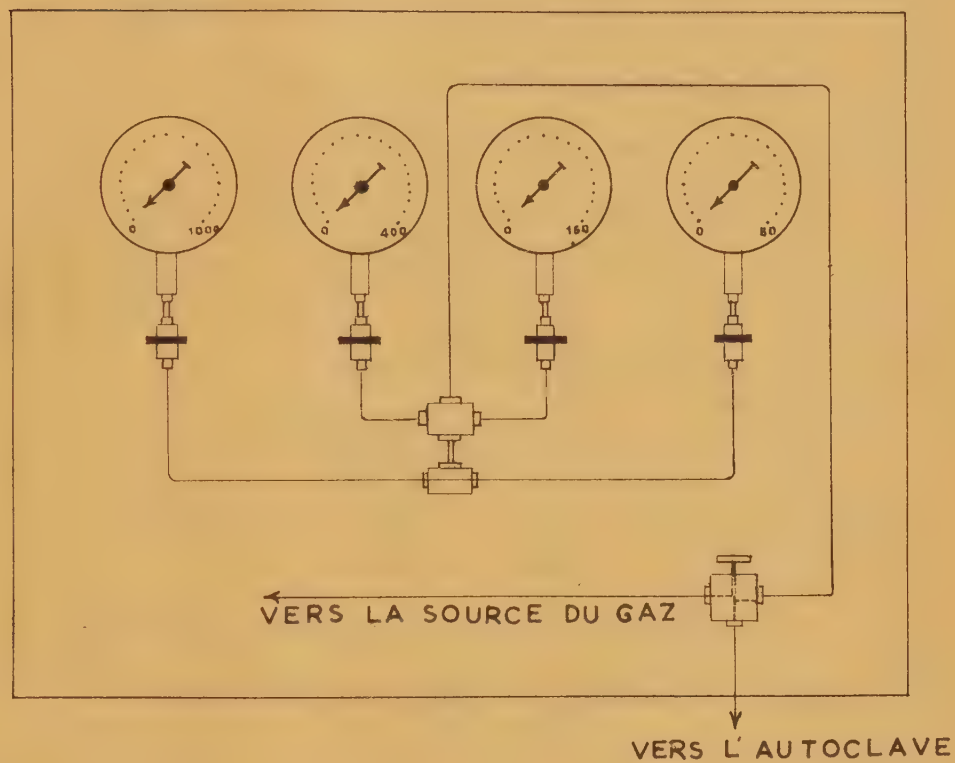
DETAIL DE L'AUTOCLAVE

SCHEMA II



VUE D'ENSEMBLE DE L'APPAREIL

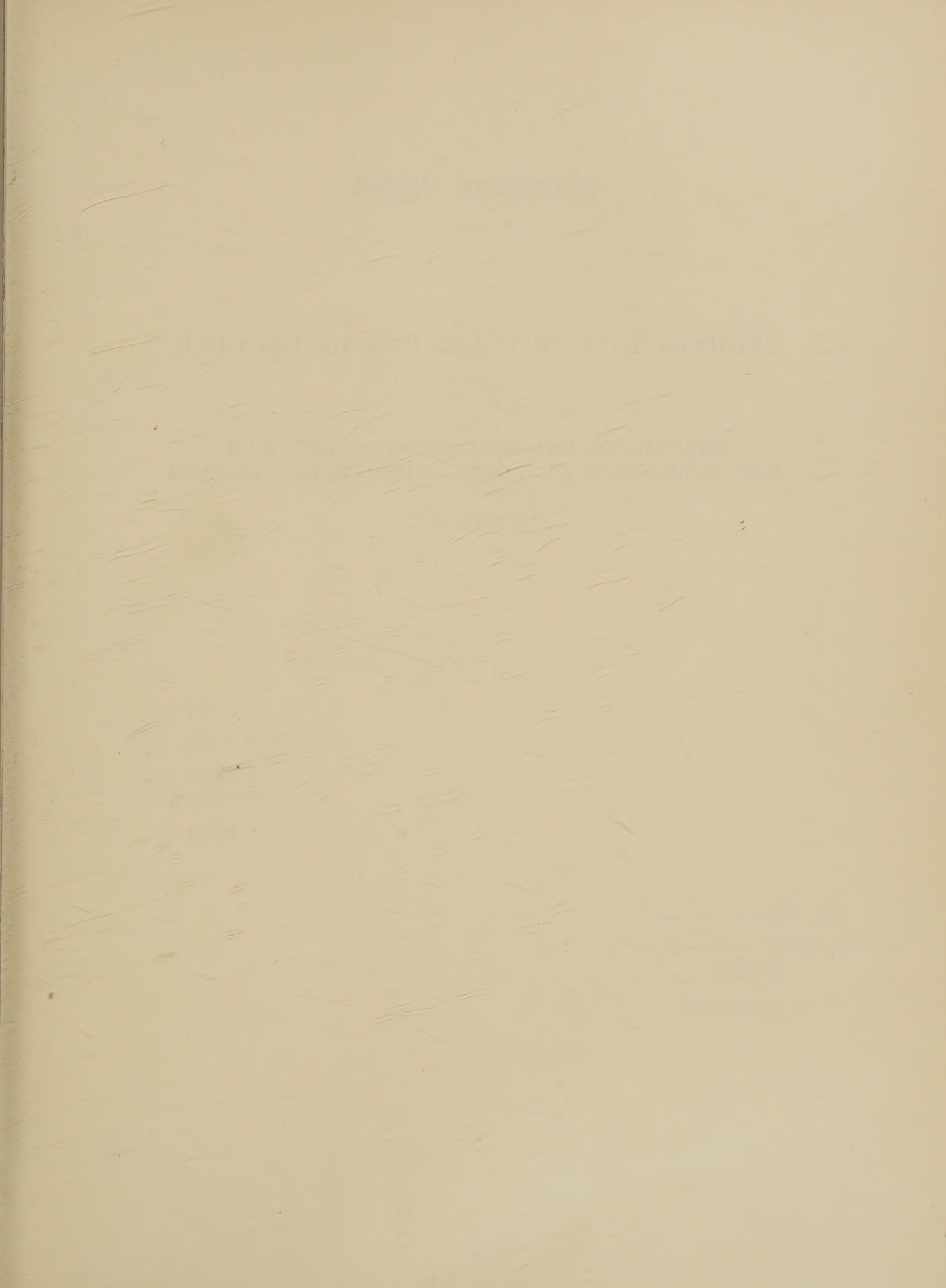
SCHEMA III DE DISTRIBUTION



10 - B I B L I O G R A P H I E

- 1 - J. VERHOOGEN, Econ. Geol. 1938, 33, 34
- 2 - R. GARRELS, Econ. Geol. 1944, 39, 472
- 3 - W. TREADWELL et H. HEPENSTRICT, Helv. Chem. Acta, 1949, 32, 1872
- 4 - G. CZAMANSKE, Econ. Geol. 1959, 54, 57
- 5 - A. ELLIS, Econ. Geol. 1959, 54, 1035
- 6 - G. MOREY et J. HESSELGESSER, Econ. Geol. 1951, 46, 820
- 7 - B. RELLY, Econ. Geol. 1959, 54, 1496
- 8 - J. HEMLEY, Econ. Geol. 1953, 48, 113
- 9 - Ia. OLSHANSKY, V. IVANENKO et A. HROMOV - Doklady Akad. Nauk. SSSR. 1959, 124, 410
- 10 - H. BARNES, CARNEGIE Institution of Washington; 1959, com. privée
- 11 - B. REUTER et R. STEIN - Zeit. für phys. chemie, 1957, 3, 440
- 12 - DUROCHER, Compt. rend. 1951, 32, 823
- 13 - PALACHE, BERMAN et FRONDEL "Dana's system of mineralogy" New York. 1946
- 14 - E. ALLEN, Am. J. Sci. 1912, 34, 341
- 15 - P. PASCAL "Traité de Chimie minérale", Tome II, Paris, 1932
- 16 - G. SCHWARTZ, Econ. Geol. 1927, 22, 44
- 17 - H. FORESTIER et J. LONGUET, Compt. rend. 1939, 208, 1729
- 18 - H. FORESTIER et J. LONGUET, Compt. rend. 1941, 213, 485 et 577
- 19 - G. CHARLOT "Analyse quantitative minérale" Paris, 1955
- 20 - E. SANDEL "Colorimetric Determination of Traces of metals" New York, 1959

- 21 - WINKLER - Moth. Thermis Ertesito, 1907, 25, 86.
- 22 - DE FORCKAND et VILLARD - Compt. rend. 1888, 106,
p. 849, 939, 1402
- 23 - F. SCHEFFER, KONINK - Ak. Von. Wetensch.
1911, 19, 1057 et 1911, 20, 104
- 24 - J. REAMER, B. SAGE et W. LACEY - Ind. Eng. Chem.
1950, 42, 140.



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SOLUBILITÉ DES SOLUTÉS NON VOLATILS
AUX APPROCHES DU POINT CRITIQUE DU SOLVANT

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 juin 1961

*Le Doyen
de la Faculté des Sciences,*

J. PÉRÈS

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*

J. SARRAILH

